



⑬ BUNDESREPUBLIK
DEUTSCHLAND



DEUTSCHES
PATENTAMT

⑫ Offenlegungsschrift
⑩ DE 196 03 332 A 1

⑳ Aktenzeichen: 196 03 332.2
㉑ Anmeldetag: 31. 1. 98
㉒ Offenlegungstag: 2. 1. 97

⑤① Int. Cl.⁸:
C 07 D 209/54

C 07 D 491/107
C 07 D 207/38
C 07 D 307/94
C 07 D 309/08
C 07 D 279/08
C 07 D 333/50
C 07 D 231/38
C 07 F 9/48
C 07 C 233/52
C 07 C 233/51
A 01 N 43/00

DE 196 03 332 A 1

// C07D 521/00 (C07D 491/107,209:00,311:00) C07D 471/04,513/04,493/10,311/74,C07C 255/29,57/76,57/58,69/65,69/757,69/66,323/52,323/50,49/88

③① Innere Priorität: ③② ③③ ③①

30.08.95 DE 195238508

⑦① Anmelder:

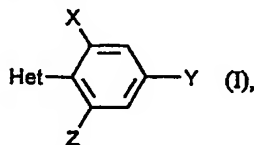
Bayer AG, 51373 Leverkusen, DE

⑦② Erfinder:

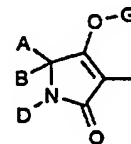
Lieb, Folker, Dr., 51375 Leverkusen, DE; Hagemann, Hermann, Dr., 51375 Leverkusen, DE; Widdig, Arno, Dr., 51519 Odenthal, DE; Ruther, Michael, Dr., 40789 Monheim, DE; Fischer, Reiner, Dr., 40789 Monheim, DE; Bretschneider, Thomas, Dr., 53797 Lohmar, DE; Erdelen, Christoph, Dr., 42799 Leichlingen, DE; Wachendorff-Neumann, Ulrike, Dr., 56568 Neuwied, DE; Dahmen, Peter, Dr., 41470 Neuss, DE; Dollinger, Markus, Dr., 51381 Leverkusen, DE; Santel, Hans-Joachim, Dr., 51371 Leverkusen, DE; Graff, Alan, Dr., 51427 Bergisch Gladbach, DE; Andersch, Wolfram, Dr., 51469 Bergisch Gladbach, DE

⑤④ Dialkyl-halogenphenylsubstituierte Ketoenole

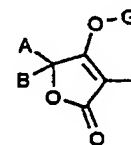
⑤⑦ Die vorliegende Erfindung betrifft neue Verbindungen der Formel (I)



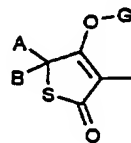
in welcher
X für Alkyl steht,
Y für Halogen oder Alkyl steht und
Z für Halogen oder Alkyl steht,
mit der Maßgabe, daß immer einer der Reste Y und Z für
Halogen und der andere für Alkyl steht,
Het für eine der Gruppen



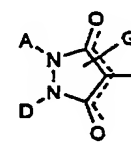
(1),



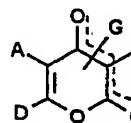
(2),



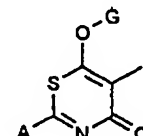
(3),



(4),



(5),



(6) steht,

worin

A, B, D und G die in der Beschreibung angegebene Bedeutung haben,
mehrere Verfahren zu ihrer Herstellung und ihre Verwendung als Schädlingsbekämpfungsmittel und Herbizide.

DE 196 03 332 A 1

Beschreibung

Die Erfindung betrifft neue phenylsubstituierte cyclische Ketoenole, mehrere Verfahren und Zwischenprodukte zu ihrer Herstellung und ihre Verwendung als Schädlingsbekämpfungsmittel und Herbizide.

Es ist bereits bekannt geworden, daß bestimmte phenylsubstituierte cyclische Ketoenole als Insektizide, Akarizide und/oder Herbizide wirksam sind.

Von 3-Acyl-pyrrolidin-2,4-dionen sind pharmazeutische Eigenschaften vorbeschrieben (S. Suzuki et al. Chem. Pharm. Bull. 15, 1120 (1967)). Weiterhin wurden N-Phenylpyrrolidin-2,4-dione von R. Schmierer und H. Mildner (Liebigs Ann. Chem. 1985, 1095) synthetisiert. Eine biologische Wirksamkeit dieser Verbindungen wurde nicht beschrieben.

In EP-A-0 262 399 und GB-A-2 266 888 werden ähnlich strukturierte Verbindungen (3-Aryl-pyrrolidin-2,4-dione) offenbart, von denen jedoch keine herbizide, insektizide oder akarizide Wirkung bekannt geworden ist. Bekannt mit herbizider, insektizider oder akarizider Wirkung sind unsubstituierte, bicyclische 3-Aryl-pyrrolidin-2,4-dion-Derivate (EP-A-355 599 und EP-A-415 211) sowie substituierte monocyclische 3-Aryl-pyrrolidin-2,4-dion-Derivate (EP-A-377 893 und EP-A-442 077).

Weiterhin bekannt sind polycyclische 3-Arylpyrrolidin-2,4-dion-Derivate (EP-A-442 073) sowie 1H-Arylpyrrolidin-dion-Derivate (EP-A-456 063, EP-A-521 334, EP-A-596 298, EP-A-613 884, DE 44 40 594, EP-A-613 885, WO 94/01 997 und WO 95/ 01 358).

Es ist bekannt, daß bestimmte substituierte Δ^3 -Dihydrofuran-2-on-Derivate herbizide Eigenschaften besitzen (vgl. DE-A-40 14 420). Die Synthese der als Ausgangsverbindungen verwendeten Tetrone-Äther-Derivate (wie z. B. 3-(2-Methyl-phenyl)-4-hydroxy-5-(4-fluorphenyl)- Δ^3 -dihydrofuranon-(2)) ist ebenfalls in DE-A-40 14 420 beschrieben. Ähnlich strukturierte Verbindungen ohne Angabe einer insektiziden und/oder akariziden Wirksamkeit sind aus der Publikation Campbell et al., J. Chem. Soc., Perkin Trans. 1, 1985, (8) 1567—76 bekannt. Weiterhin sind 3-Aryl- Δ^3 -dihydrofuranon-Derivate mit herbiziden, akariziden und insektiziden Eigenschaften aus EP-A-528 156 bekannt, jedoch ist die dort beschriebene Wirkung nicht immer ausreichend. 3-Aryl-4-hydroxy- Δ^3 -dihydrofuranon-Derivate sind aus der EP-A-647 637 bekannt. Thiotetrone-Äther sind aus der WO 95/26345 bekannt.

Aus der Literatur sind ferner bestimmte 3H-Pyrazol-3-on-Derivate, wie beispielsweise 1,2-Diethyl-1,2-dihydro-5-hydroxy-4-phenyl-3H-pyrazol-3-on oder [[5-Oxo-1,2-diphenyl-4-(p-sulfophenyl)-3-pyrazolin-3-yl]-oxy]-dinatriumsalz oder p-(3-Hydroxy-5-oxo-1,2-diphenyl-3-pyrazolin-4-yl)-benzolsulfonsäure bekannt (vgl. J. Heterocycl. Chem., 25(5), 1301—1305, 1988 oder J. Heterocycl. Chem., 25 (5), 1307—1310, 1988 oder Zh. Obshch. Khim., 34 (7), 2397—2402, 1964). Eine biologische Wirkung dieser Verbindungen wird aber nicht beschrieben.

Weiterhin ist bekannt, daß das Trinatriumsalz der 4,4',4''-(5-Hydroxy-3-oxo-1H-pyrazol-1,2,4(3H)-triyl)-tris-benzolsulfonsäure pharmakologische Eigenschaften besitzt (vgl. Farmakol. Toksikol. (Moscow), 38(2), 180—186, 1976). Seine Verwendung im Pflanzenschutz ist aber nicht bekannt.

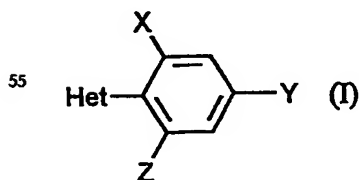
Außerdem sind in EP-A-508 126 und in WO 92/16 510 4-Arylpyrazolidin-3,5-dion-Derivate mit herbiziden, akariziden und insektiziden Eigenschaften beschrieben.

Bestimmte, im Phenylring unsubstituierte Phenyl-pyron-Derivate sind bereits bekannt geworden (vgl. A.M. Chirazi, T. Kappe und E. Ziegler, Arch. Pharm. 309, 558 (1976) und K.-H. Boltze und K. Heidenbluth, Chem. Ber. 91, 2849), wobei für diese Verbindungen eine mögliche Verwendbarkeit als Schädlingsbekämpfungsmittel nicht angegeben wird. Im Phenylring substituierte Phenyl-pyron-Derivate mit herbiziden, akariziden und insektiziden Eigenschaften sind in EP-A-588 137 beschrieben.

Bestimmte, im Phenylring unsubstituierte 5-Phenyl-1,3-thiazin-Derivate sind bereits bekannt geworden (vgl. E. Ziegler und E. Steiner, Monatsh. 95 147 (1964), R. Ketcham, T. Kappe und E. Ziegler, J. Heterocycl. Chem. 10 223 (1973)), wobei für diese Verbindungen eine mögliche Anwendung als Schädlingsbekämpfungsmittel nicht angegeben wird. Im Phenylring substituierte 5-Phenyl-1,3-thiazin-Derivate mit herbizider, akarizider und insektizider Wirkung sind in WO 94/14 785 beschrieben.

Die Wirksamkeit und Wirkungsbreite dieser Verbindungen ist jedoch insbesondere bei niedrigen Aufwandsmengen und Konzentrationen nicht immer voll zufriedenstellend.

Es wurden nun neue Verbindungen der Formel (I)



gefunden,

in welcher

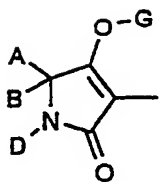
X für Alkyl steht,

Y für Halogen oder Alkyl steht und

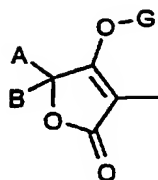
Z für Halogen oder Alkyl steht,

mit der Maßgabe, daß immer einer der Reste Y und Z für Halogen und der andere für Alkyl steht,

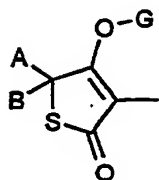
Het für eine der Gruppen



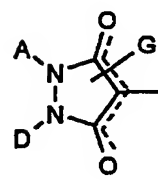
(1),



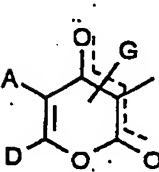
(2),



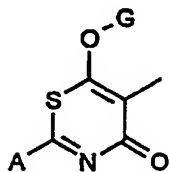
(3),



(4),



(5),



(6) steht,

worin

A für Wasserstoff, für jeweils gegebenenfalls durch Halogen substituiertes Alkyl, Alkenyl, Alkoxyalkyl, Polyalkoxyalkyl oder Alkylthioalkyl, für jeweils gesättigtes oder ungesättigtes und gegebenenfalls substituiertes Cycloalkyl oder Heterocyclyl oder für jeweils gegebenenfalls durch Halogen, Alkyl, Halogenalkyl, Alkoxy, Halogenalkoxy, Cyano oder Nitro substituiertes Aryl, Arylalkyl oder Hetaryl steht,

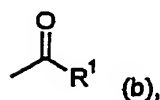
B für Wasserstoff, Alkyl oder Alkoxyalkyl steht, oder

A und B gemeinsam mit dem Kohlenstoffatom an das sie gebunden sind für einen gesättigten oder ungesättigten, gegebenenfalls substituierten Carbocyclus oder Heterocyclus stehen,

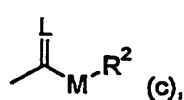
D für Wasserstoff oder für einen gegebenenfalls substituierten Rest aus der Reihe Alkyl, Alkenyl, Alkyl, Alkoxyalkyl, Polyalkoxyalkyl, Alkylthioalkyl, gesättigtes oder ungesättigtes Cycloalkyl, gesättigte oder ungesättigte Heterocyclyl, Arylalkyl, Aryl, Hetarylalkyl oder Hetaryl steht oder

A und D gemeinsam mit den Atomen an die sie gebunden sind für einen gesättigten oder ungesättigten und gegebenenfalls substituierten Carbocyclus oder Heterocyclus stehen,

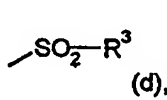
G im Fall, daß Het für einen der Reste (1), (2), (3), (5) oder (6) steht, für Wasserstoff (a) oder, im Fall, daß Het für einen der Reste (1), (2), (3), (4), (5) oder (6) steht, für eine der Gruppen



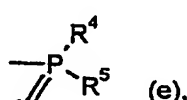
(b),



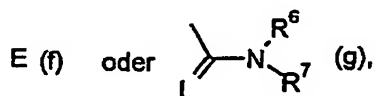
(c),



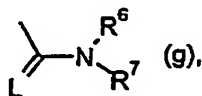
(d),



(e),



E (f) oder



(g),

steht,

worin

E für ein Metallionäquivalent oder ein Ammoniumion steht,

L für Sauerstoff oder Schwefel steht,

M für Sauerstoff oder Schwefel steht,

R1 für jeweils gegebenenfalls durch Halogen substituiertes Alkyl, Alkenyl, Alkoxyalkyl, Alkylthioalkyl oder Polyalkoxyalkyl oder für jeweils gegebenenfalls durch Halogen, Alkyl oder Alkoxy substituiertes Cycloalkyl oder Heterocyclyl oder für jeweils gegebenenfalls substituiertes Phenyl, Phenylalkyl, Hetaryl, Phenoxyalkyl oder Hetarylalkyl steht,

R2 für jeweils gegebenenfalls durch Halogen substituiertes Alkyl, Alkenyl, Alkoxyalkyl oder Polyalkoxyalkyl oder für jeweils gegebenenfalls substituiertes Cycloalkyl, Phenyl oder Benzyl steht,

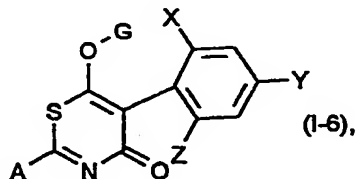
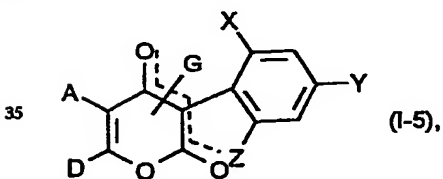
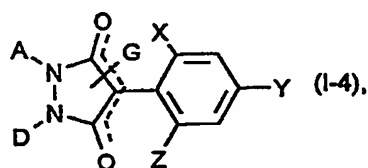
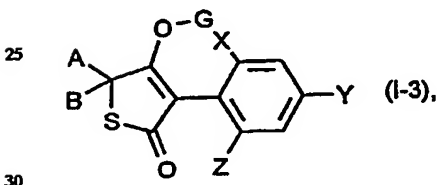
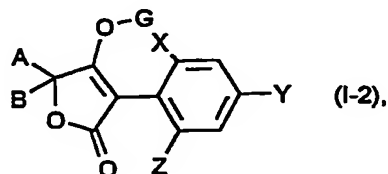
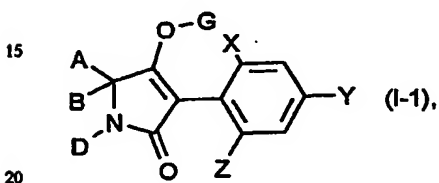
R3, R4 und R5 unabhängig voneinander für jeweils gegebenenfalls durch Halogen substituiertes Alkyl, Alkoxy, Alkylamino, Dialkylamino, Alkylthio, Alkenylthio oder Cycloalkylthio oder für jeweils gegebenenfalls substituiertes Phenyl, Phenoxy oder Phenylthio stehen,

R6 und R7 unabhängig voneinander für Wasserstoff, für jeweils gegebenenfalls durch Halogen substituiertes Alkyl, Cycloalkyl, Alkenyl, Alkoxy, Alkoxyalkyl, für jeweils gegebenenfalls substituiertes Phenyl oder Benzyl

stehen, oder gemeinsam mit dem N-Atom, an das sie gebunden sind, einen gegebenenfalls Sauerstoff oder Schwefel enthaltenden gegebenenfalls substituierten Cyclus bilden.

Die Verbindungen der Formel (I) können, auch in Abhängigkeit von der Art der Substituenten, als geometrische und/oder optische Isomere oder Isomerengemische, in unterschiedlicher Zusammensetzung vorliegen, die gegebenenfalls in üblicher Art und Weise getrennt werden können. Sowohl die reinen Isomeren als auch die Isomerengemische, deren Herstellung und Verwendung sowie diese enthaltende Mittel sind Gegenstand der vorliegenden Erfindung. Im folgenden wird der Einfachheit halber jedoch stets von Verbindungen der Formel (I) gesprochen, obwohl sowohl die reinen Verbindungen als gegebenenfalls auch Gemische mit unterschiedlichen Anteilen an isomeren Verbindungen gemeint sind.

Unter Einbeziehung der Bedeutungen (1) bis (6) der Gruppe Het ergeben sich folgende hauptsächliche Strukturen (I-1) bis (I-6):



40 worin
in welchen
A, B, D, G, X, Y und Z die oben angegebene Bedeutung haben.

Unter Einbeziehung der verschiedenen Bedeutungen (a), (b), (c), (d), (e), (f) und (g) der Gruppe G ergeben sich folgende hauptsächliche Strukturen (I-1-a) bis (I-1-g), wenn Het für die Gruppe (1) steht,

45

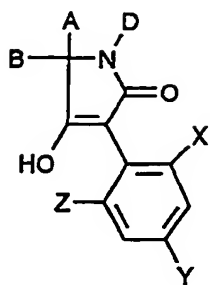
50

55

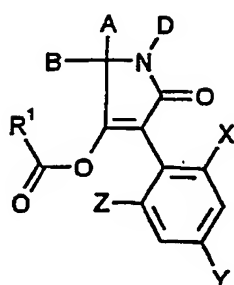
60

65

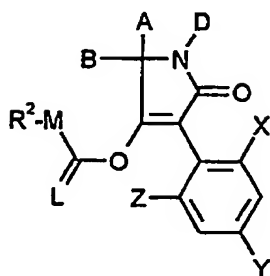
(I-1-a):



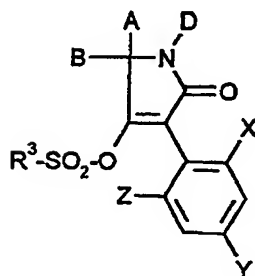
(I-1-b):



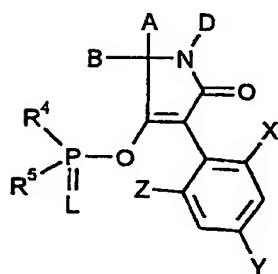
(I-1-c):



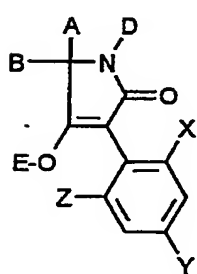
(I-1-d):



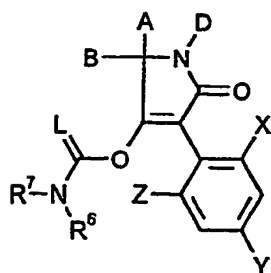
(I-1-e):



(I-1-f):



(I-1-g):

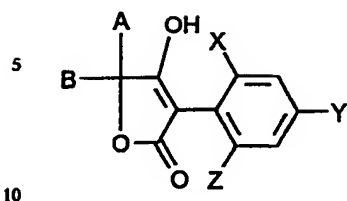


worin

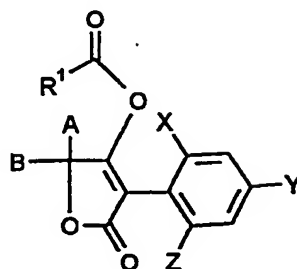
A, B, D, E, L, M, X, Y, Z, R¹, R², R³, R⁴, R⁵, R⁶ und R⁷ die oben angegebenen Bedeutungen besitzen.

Unter Einbeziehung der verschiedenen Bedeutungen (a), (b), (c), (d), (e), (f) und (g) der Gruppe G ergeben sich folgende hauptsächliche Strukturen (I-2-a) bis (I-2-g), wenn Het für die Gruppe (2) steht,

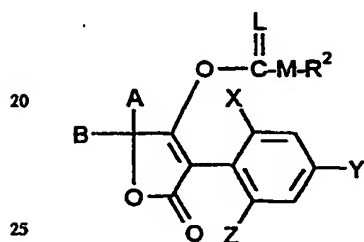
(I-2-a):



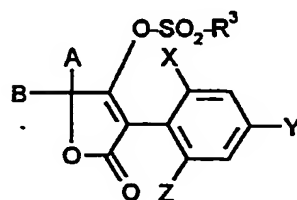
(I-2-b):



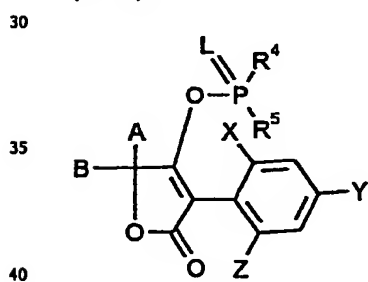
(I-2-c):



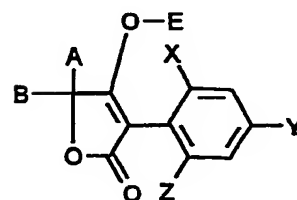
(I-2-d):



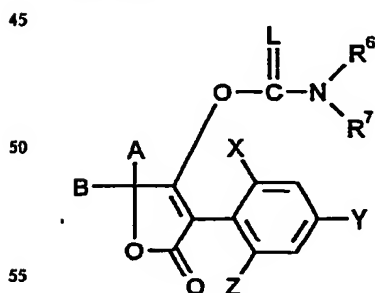
(I-2-e):



(I-2-f):



(I-2-g):

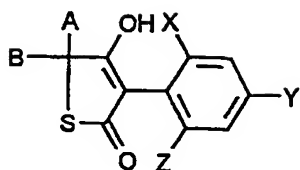


worin

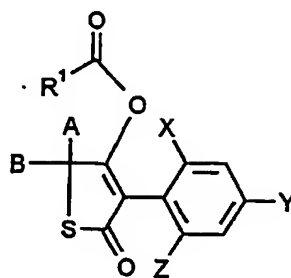
A, B, E, L, M, X, Y, Z, R¹, R², R³, R⁴, R⁵, R⁶ und R⁷ die oben angegebene Bedeutung haben.

Unter Einbeziehung der verschiedenen Bedeutungen (a), (b), (c), (d), (e), (f) und (g) der Gruppe G ergeben sich folgende hauptsächliche Strukturen (I-3-a) bis (I-3-g), wenn Het für die Gruppe (3) steht,

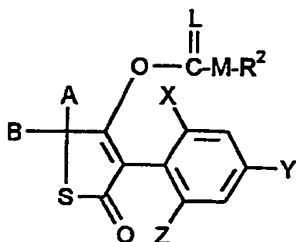
(I-3-a):



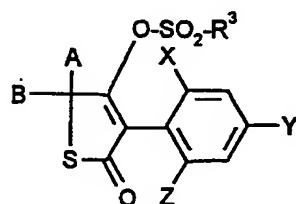
(I-3-b):



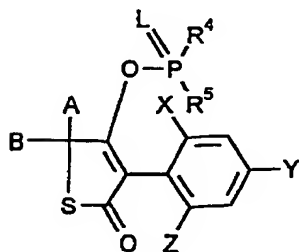
(I-3-c):



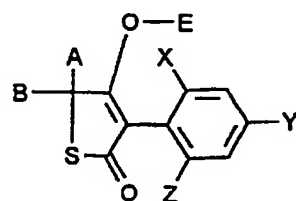
(I-3-d):



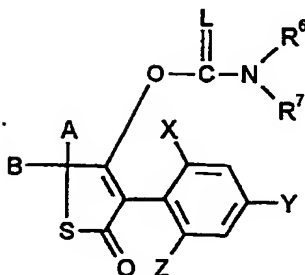
(I-3-e):



(I-3-f):



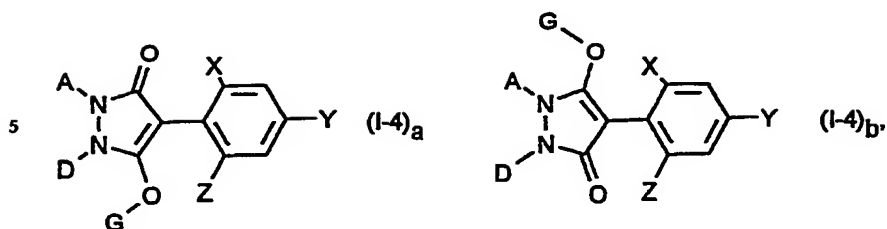
(I-3-g):



worin

A, B, E, L, M, X, Y, Z, R¹, R², R³, R⁴, R⁵, R⁶ und R⁷ die oben angegebenen Bedeutung besitzen.

Die Verbindungen der Formel (I-4) können in Abhängigkeit von der Stellung des Substituenten G in den zwei isomeren Formeln (I-4)_a und (I-4)_b vorliegen,



10

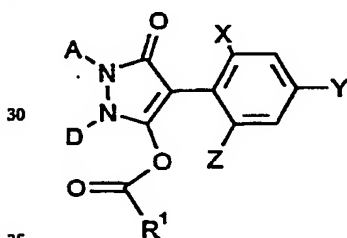
was durch die gestrichelte Linie in der Formel (I-4) zum Ausdruck gebracht werden soll:

Die Verbindungen der Formeln (I-4)_a und (I-4)_b können sowohl als Gemische als auch in Form ihrer reinen Isomeren vorliegen. Gemische der Verbindungen der Formel (I-4)_a und (I-4)_b lassen sich gegebenenfalls in an sich bekannter Weise durch physikalische Methoden trennen, beispielsweise durch chromatographische Methoden.

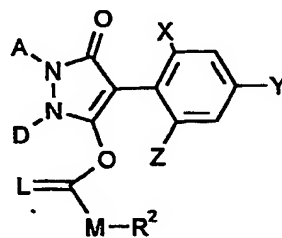
Aus Gründen der besseren Übersichtlichkeit wird im folgenden jeweils nur eines der möglichen Isomeren aufgeführt. Das schließt nicht aus, daß die Verbindungen gegebenenfalls in Form der Isomerengemische oder in der jeweils anderen isomeren Form vorliegen können.

20 Unter Einbeziehung der verschiedenen Bedeutungen (b), (c), (d), (e), (f) und (g) der Gruppe G ergeben sich folgende hauptsächliche Strukturen (I-4-b) bis (I-4-g), wenn Het für die Gruppe (4) steht,

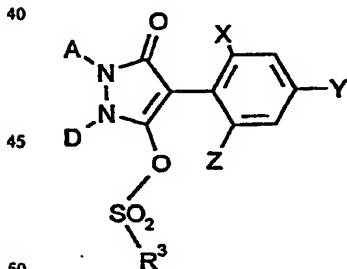
25 (I-4-b):



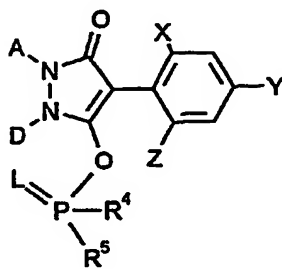
(I-4-c):



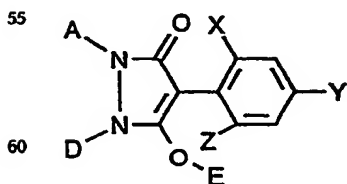
40 (I-4-d):



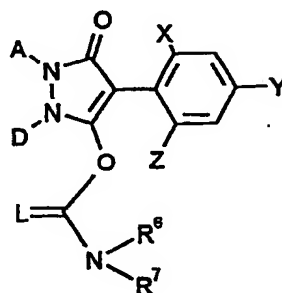
(I-4-e)



55 (I-4-f):



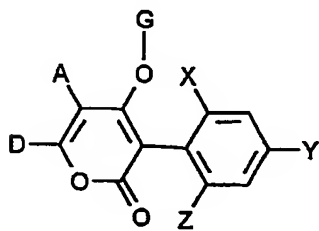
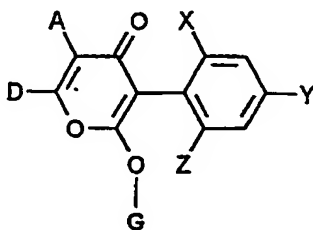
(I-4-g):



worin

A, D, E, L, M, X, Y, Z, R¹, R², R³, R⁴, R⁵, R⁶ und R⁷ die oben angegebenen Bedeutungen besitzen.

Die Verbindungen der Formel (I-5) können in Abhängigkeit von der Stellung des Substituenten G in den zwei isomeren Formen der Formeln (I-5)_a und (I-5)_b vorliegen,

(I-5)_a(I-5)_b

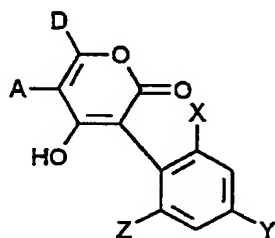
was durch die gestrichelte Linie in der Formel (I-5) zum Ausdruck gebracht werden soll.

Die Verbindungen der Formeln (I-5)_a und (I-5)_b können sowohl als Gemische als auch in Form ihrer reinen Isomeren vorliegen. Gemische der Verbindungen der Formeln (I-5)_a und (I-5)_b lassen sich gegebenenfalls in an sich bekannter Weise durch physikalische Methoden trennen, beispielsweise durch chromatographische Methoden.

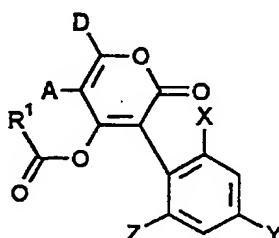
Aus Gründen der besseren Übersichtlichkeit wird im folgenden jeweils nur eines der möglichen Isomeren aufgeführt. Das schließt nicht aus, daß die Verbindungen gegebenenfalls in Form der Isomerengemische oder in der jeweils anderen isomeren Form vorliegen können.

Unter Einbeziehung der verschiedenen Bedeutungen (a), (b), (c), (d), (e), (f) und (g) der Gruppe G ergeben sich folgende hauptsächliche Strukturen (I-5-a) bis (I-5-g), wenn Het für die Gruppe (5) steht,

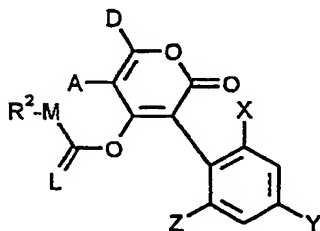
(I-5-a):



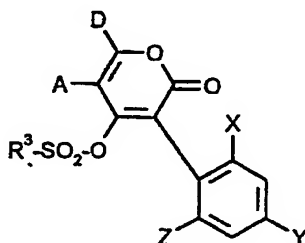
(I-5-b):



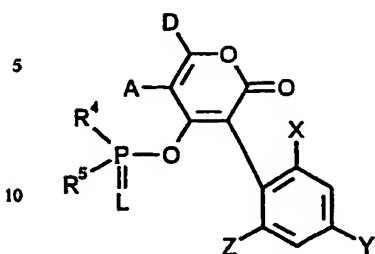
(I-5-c):



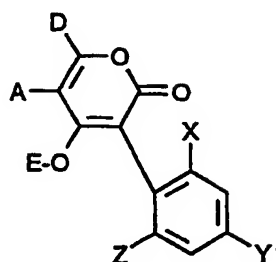
(I-5-d):



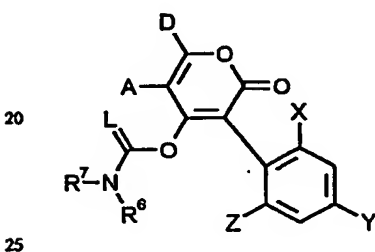
(I-5-e):



(I-5-f):



(I-5-g):

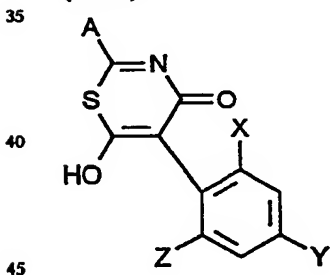


worin

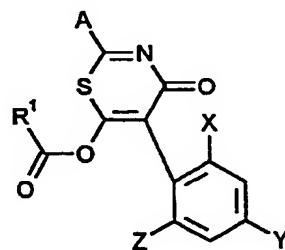
A, D, E, L, M, X, Y, Z, R¹, R², R³, R⁴, R⁵, R⁶ und R⁷ die oben angegebenen Bedeutungen besitzen.

Unter Einbeziehung der verschiedenen Bedeutungen (a), (b), (c), (d), (e), (f) und (g) der Gruppe G ergeben sich folgende hauptsächliche Strukturen (I-6-a) bis (I-6-g), wenn Het für die Gruppe (6) steht,

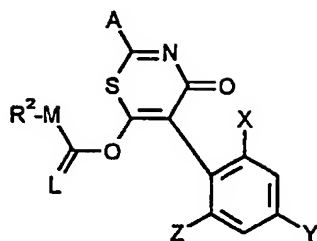
(I-6-a):



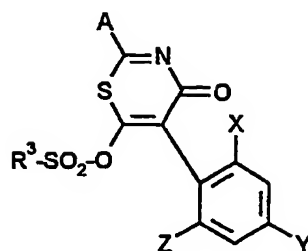
(I-6-b):



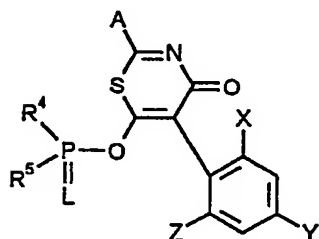
(I-6-c):



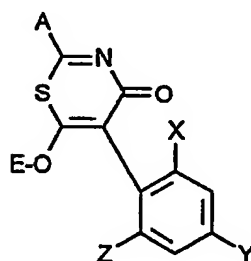
(I-6-d):



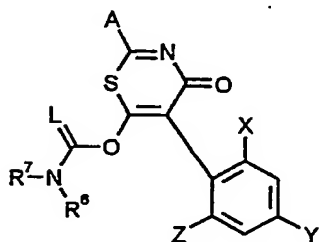
(I-6-e):



(I-6-f):



(I-6-g):

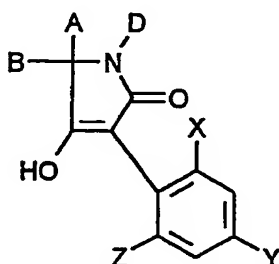


worin

A, E, L, M, X, Y, Z, R¹, R², R³, R⁴, R⁵, R⁶ und R⁷ die oben angegebenen Bedeutungen besitzen.

Weiterhin wurde gefunden, daß man die neuen Verbindungen der Formel (I) nach einem der im folgenden 45 beschriebenen Verfahren erhält:

(A) Man erhält Verbindungen der Formel (I-1-a)



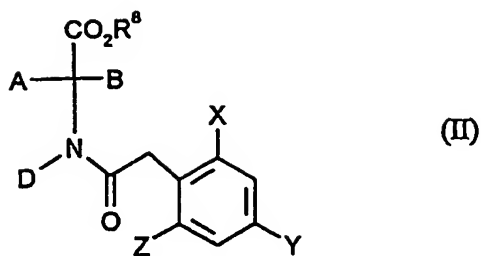
(I-1-a)

in welcher

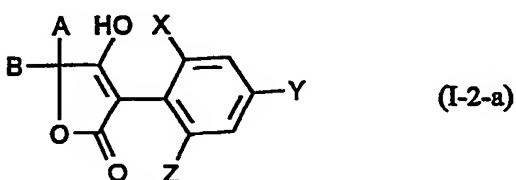
A, B, D, X, Y und Z die oben angegebenen Bedeutungen haben,

wenn man

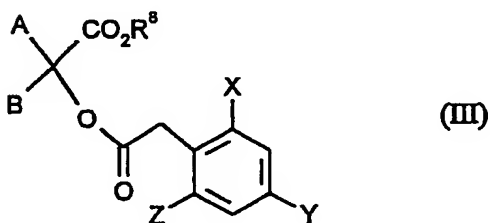
Verbindungen der Formel (II)



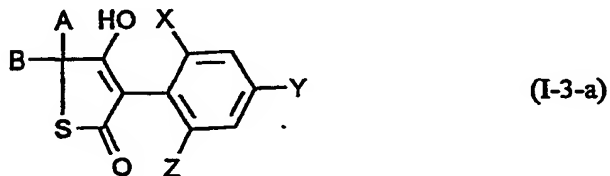
in welcher
 A, B, D, X, Y und Z die oben angegebenen Bedeutungen haben,
 und
 R⁸ für Alkyl (bevorzugt C₁—C₆-Alkyl) steht,
 in Gegenwart eines Verdünnungsmittels und in Gegenwart einer Base intramolekular kondensiert.
 (B) Außerdem wurde gefunden, daß man Verbindungen der Formel (I-2-a)



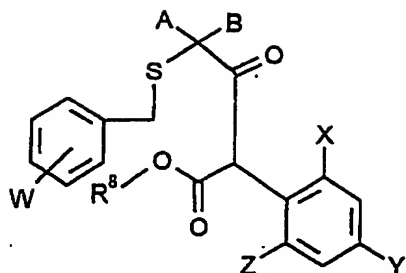
in welcher
 A, B, X, Y und Z die oben angegebenen Bedeutungen haben,
 erhält, wenn man
 Verbindungen der Formel (III)



in welcher
 A, B, X, Y, Z und R⁸ die oben angegebenen Bedeutungen haben,
 in Gegenwart eines Verdünnungsmittels und in Gegenwart einer Base intramolekular kondensiert.
 (C) Weiterhin wurde gefunden, daß man Verbindungen der Formel (I-3-a)



in welcher
 A, B, X, Y und Z die oben angegebenen Bedeutungen haben,
 erhält, wenn man
 Verbindungen der Formel (IV)



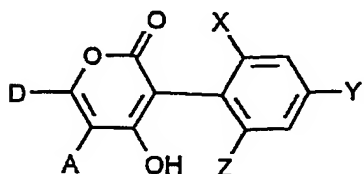
(IV)

in welcher

A, B, X, Y, Z und R⁸ die oben angegebenen Bedeutungen haben und

W für Wasserstoff, Halogen, Alkyl (bevorzugt C₁–C₆-Alkyl) oder Alkoxy (bevorzugt C₁–C₆-Alkoxy) steht, gegebenfalls in Gegenwart eines Verdünnungsmittels und in Gegenwart einer Säure intramolekular cyclisiert.

(E) Weiterhin wurde gefunden, daß man die Verbindungen der Formel (I–5-a)

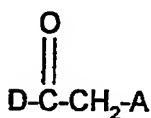


(I-5-a)

in welcher

A, D, X, Y und Z die oben angegebenen Bedeutungen haben, erhält, wenn man

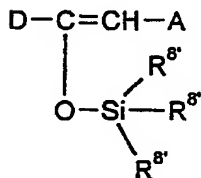
Verbindungen der Formel (VIII)



(VIII)

in welcher

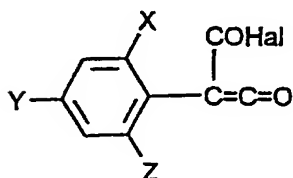
A und D die oben angegebenen Bedeutungen haben, oder deren Silylenolether der Formel (VIIIa)



(VIIIa)

in welcher

A und D die oben genannte Bedeutung haben und R⁸ für Alkyl (bevorzugt Methyl) steht, mit Verbindungen der Formel (V)



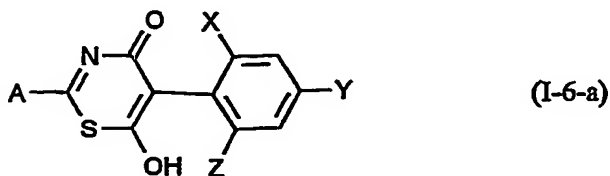
(V)

in welcher

- X, Y und Z die oben angegebenen Bedeutungen haben und Hal für Halogen (vorzugsweise für Chlor oder Brom) steht,

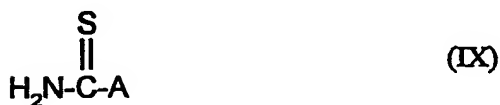
gegebenenfalls in Gegenwart eines Verdünnungsmittels und gegebenenfalls in Gegenwart eines Säureakzeptors umgesetzt.

(F) Weiterhin wurde gefunden, daß man die Verbindungen der Formel (I-6-a)



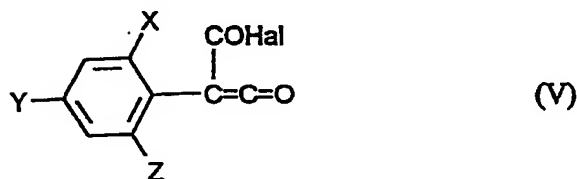
in welcher

15 A, X, Y und Z die oben angegebenen Bedeutungen haben, erhält, wenn man Verbindungen der Formel (IX)



in welcher

25 A die oben angegebene Bedeutung hat, mit Verbindungen der Formel (V)

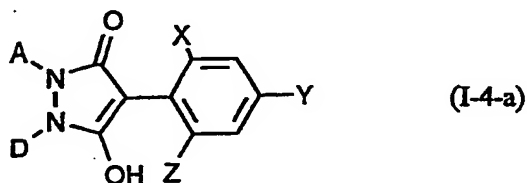


in welcher

40 Hal, X, Y und Z die oben angegebenen Bedeutungen haben, gegebenenfalls in Gegenwart eines Verdünnungsmittels und gegebenenfalls in Gegenwart eines Säureakzeptors umgesetzt.

Außerdem wurde gefunden,

45 (G) daß man die Verbindungen der oben gezeigten Formeln (I-1-b) bis (I-3-b), (I-5-b) und (I-6-b), in welchen A, B, D, R¹, X, Y und Z die oben angegebenen Bedeutungen haben, erhält, wenn man Verbindungen der oben gezeigten Formeln (I-1-a) bis (I-3-a), (I-5-a) und (I-6-a), in welchen A, B, D, X, Y und Z die oben angegebenen Bedeutungen haben, und daß man Verbindungen der oben gezeigten Formel (I-4-b), in welcher A, D, R¹, X, Y und Z die oben angegebene Bedeutung haben, erhält, wenn man Verbindungen der Formel (I-4-a)



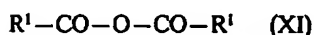
in welcher

60 A, D, X, Y und Z die oben angegebene Bedeutung haben, jeweils α) mit Säurehalogeniden der Formel (X)



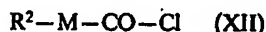
in welcher
 R^1 die oben angegebene Bedeutung hat und
 Hal für Halogen (insbesondere Chlor oder Brom) steht
 oder
 β) mit Carbonsäureanhydriden der Formel (XI)

5



in welcher
 R^1 die oben angegebene Bedeutung hat,
 gegebenenfalls in Gegenwart eines Verdünnungsmittels und gegebenenfalls in Gegenwart eines Säurebin-
 demittels umsetzt;
 (H) daß man die Verbindungen der oben gezeigten Formeln (I-1-c) bis (I-6-c), in welchen A, B, D, R^2 , M,
 X, Y und Z die oben angegebenen Bedeutungen haben und L für Sauerstoff steht, erhält, wenn man
 Verbindungen der oben gezeigten Formeln (I-1-a) bis (I-6-a), in welchen A, B, D, X, Y und Z die oben
 angegebenen Bedeutungen haben, jeweils
 mit Chlorameisensäureestern oder Chlorameisensäurethioestern der Formel (XII)

10

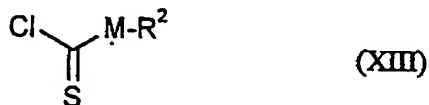


20

in welcher
 R^2 und M die oben angegebenen Bedeutungen haben,
 gegebenenfalls in Gegenwart eines Verdünnungsmittels und gegebenenfalls in Gegenwart eines Säurebin-
 demittels umsetzt;
 (I) daß man Verbindungen der oben gezeigten Formeln (I-1-c) bis (I-6-c), in welchen A, B, D, R^2 , M, X, Y
 und Z die oben angegebenen Bedeutungen haben und L für Schwefel steht, erhält, wenn man Verbindungen
 der oben gezeigten Formeln (I-1-a) bis (I-6-a), in welchen A, B, D, X, Y und Z die oben angegebenen
 Bedeutungen haben, jeweils
 α) mit Chlormonothioameisensäureestern oder Chlordithioameisensäureestern der Formel (XIII)

25

30



35

in welcher
 M und R^2 die oben angegebenen Bedeutungen haben,
 gegebenenfalls in Gegenwart eines Verdünnungsmittels und gegebenenfalls in Gegenwart eines Säurebin-
 demittels umsetzt
 oder
 β) mit Schwefelkohlenstoff und anschließend mit Verbindungen der Formel (XIV)

40

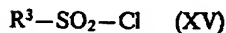


45

in welcher
 R^2 die oben angegebene Bedeutung hat und
 Hal für Chlor, Brom oder Iod steht,
 gegebenenfalls in Gegenwart eines Verdünnungsmittels und gegebenenfalls in Gegenwart einer Base
 umsetzt,
 (J) daß man Verbindungen der oben gezeigten Formeln (I-1-d) bis (I-6-d), in welchen A, B, D, R^3 , X, Y und
 Z die oben angegebenen Bedeutungen haben, erhält, wenn man Verbindungen der oben gezeigten Formeln
 (I-1-a) bis (I-6-a), in welchen A, B, D, X, Y und Z die oben angegebenen Bedeutungen haben, jeweils
 mit Sulfonsäurechloriden der Formel (XV)

50

55

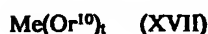


in welcher
 R^3 die oben angegebene Bedeutung hat,
 gegebenenfalls in Gegenwart eines Verdünnungsmittels und gegebenenfalls in Gegenwart eines Säurebin-
 demittels umsetzt,
 (K) daß man Verbindungen der oben gezeigten Formeln (I-1-e) bis (I-6-e), in welchen A, B, D, L, R^4 , R^5 , X,
 Y und Z die oben angegebenen Bedeutungen haben, erhält, wenn man Verbindungen der oben gezeigten
 Formeln (I-1-a) bis (I-6-a), in welchen A, B, D, X, Y und Z die oben angegebenen Bedeutungen haben,
 jeweils
 mit Phosphorverbindungen der Formel (XVI)

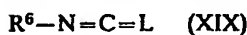
65



in welcher
L, R⁴ und R⁵ die oben angegebenen Bedeutungen haben und
Hal für Halogen (insbesondere Chlor oder Brom) steht,
gegebenenfalls in Gegenwart eines Verdünnungsmittels und gegebenenfalls in Gegenwart eines Säurebin-
demittels umsetzt,
(L) daß man Verbindungen der oben gezeigten Formeln (I-1-f) bis (I-6-f), in welchen A, B, D, E, X, Y und Z
die oben angegebenen Bedeutungen haben, erhält, wenn man Verbindungen der Formeln (I-1-a) bis
(I-6-a), in welchen A, B, D, X, Y und Z die oben angegebenen Bedeutungen haben,
jeweils
mit Metallverbindungen oder Aminen der Formeln (XVII) oder (XVIII)



in welchen
Me für ein ein- oder zweiwertiges Metall (bevorzugt ein Alkali- oder Erdalkalimetall wie Lithium, Natrium,
Kalium, Magnesium oder Calcium),
t für die Zahl 1 oder 2 und
R¹⁰, R¹¹, R¹² unabhängig voneinander für Wasserstoff oder Alkyl (bevorzugt C₁-C₈-Alkyl) stehen,
gegebenenfalls in Gegenwart eines Verdünnungsmittels umsetzt,
(M) daß man Verbindungen der oben gezeigten Formeln (I-1-g) bis (I-6-g), in welchen A, B, D, L, R⁶, R⁷, X,
Y und Z die oben angegebenen Bedeutungen haben, erhält, wenn man Verbindungen der oben gezeigten
Formeln (I-1-a) bis (I-6-a), in welchen A, B, D, X, Y und Z die oben angegebenen Bedeutungen haben,
jeweils
α) mit Isocyanaten oder Isothiocyanaten der Formel (XIX)



in welcher
R⁶ und L die oben angegebenen Bedeutungen haben,
gegebenenfalls in Gegenwart eines Verdünnungsmittels und gegebenenfalls in Gegenwart eines Katalysa-
tors umsetzt oder
β) mit Carbamidsäurechloriden oder Thiocarbamidsäurechloriden der Formel (XX)



in welcher
L, R⁶ und R⁷ die oben angegebenen Bedeutungen haben,
gegebenenfalls in Gegenwart eines Verdünnungsmittels und gegebenenfalls in Gegenwart eines Säurebin-
demittels, umsetzt.

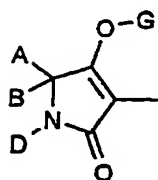
Weiterhin wurde gefunden, daß die neuen Verbindungen der Formel (I) eine sehr gute Wirksamkeit als
Schädlingsbekämpfungsmittel, vorzugsweise als Insektizide, Akarizide und Herbizide aufweisen.

Die erfindungsgemäßen Verbindungen sind durch die Formel (I) allgemein definiert. Bevorzugte Substituen-
ten bzw. Bereiche der in der oben und nachstehend erwähnten Formeln aufgeführten Reste werden im folgen-
den erläutert:

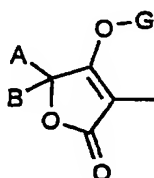
X steht bevorzugt für C₁-C₈-Alkyl.

Y steht bevorzugt für Halogen oder C₁-C₈-Alkyl.

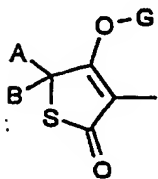
Z steht bevorzugt für Halogen oder C₁–C₆-Alkyl.
 Dabei gilt, daß immer einer der Substituenten Y und Z für Halogen und der andere für Alkyl steht.
 Het steht bevorzugt für eine der Gruppen



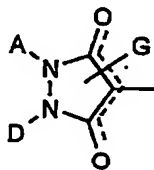
(1),



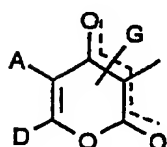
(2),



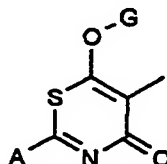
(3),



(4),



(5),



(6).

A steht bevorzugt für Wasserstoff, für jeweils gegebenenfalls durch Halogen substituiertes C₁–C₁₂-Alkyl, C₂–C₈-Alkenyl, C₁–C₁₀-Alkoxy-C₁–C₈-alkyl, Poly-C₁–C₈-alkoxy-C₁–C₈-alkyl oder C₁–C₁₀-Alkylthio-C₁–C₆-alkyl, für jeweils gegebenenfalls durch Halogen, C₁–C₆-Alkyl oder C₁–C₆-Alkoxy substituiertes C₃–C₈-Cycloalkyl, in welchem gegebenenfalls eine oder zwei Methylengruppen durch Sauerstoff und/oder Schwefel ersetzt sind oder für jeweils gegebenenfalls durch Halogen, C₁–C₆-Alkyl, C₁–C₆-Halogenalkyl, C₁–C₆-Alkoxy, C₁–C₆-Halogenalkoxy, Cyano oder Nitro substituiertes Phenyl, Naphthyl, Phenyl-C₁–C₆-alkyl, Naphthyl-C₁–C₆-alkyl oder Hetaryl mit 5 oder 6 Ringatomen und ein bis drei Heteroatomen aus der Reihe Sauerstoff, Schwefel und Stickstoff.

B steht bevorzugt für Wasserstoff C₁–C₁₂-Alkyl oder C₁–C₈-Alkoxy-C₁–C₆-alkyl oder A, B und das Kohlenstoffatom an das sie gebunden sind, stehen bevorzugt für C₃–C₁₀-Cycloalkyl oder C₃–C₁₀-Cycloalkenyl, worin gegebenenfalls eine Methylengruppe durch Sauerstoff oder Schwefel ersetzt ist und welche gegebenenfalls durch C₁–C₈-Alkyl, C₃–C₁₀-Cycloalkyl, C₁–C₈-Halogenalkyl, C₁–C₈-Alkoxy, C₁–C₈-Alkylthio, Halogen oder Phenyl substituiert sind oder

A, B und das Kohlenstoffatom, an das sie gebunden sind, stehen bevorzugt für C₃–C₆-Cycloalkyl, welches durch eine gegebenenfalls ein oder zwei Sauerstoff- und/oder Schwefelatome enthaltende Alkylendiyl-, oder durch eine Alkylendioxy- oder durch eine Alkylendithioyl-Gruppe substituiert ist, die mit dem Kohlenstoffatom, an das sie gebunden ist, einen weiteren fünf- bis achtgliedrigen Ring bildet oder

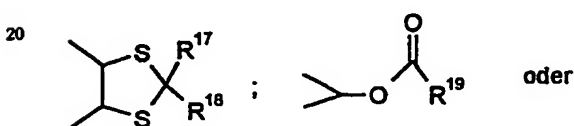
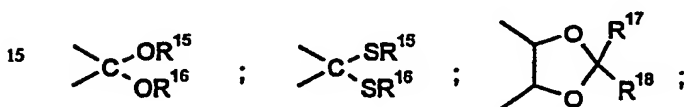
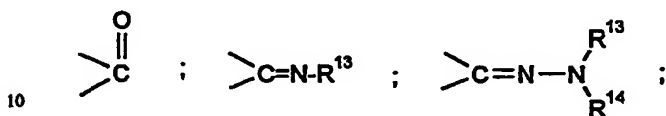
A, B und das Kohlenstoffatom, an das sie gebunden sind stehen bevorzugt für C₃–C₈-Cycloalkyl oder C₅–C₈-Cycloalkenyl, in welchen zwei Substituenten gemeinsam mit Kohlenstoffatomen, an die sie gebunden sind, für jeweils gegebenenfalls durch C₁–C₆-Alkyl, C₁–C₆-Alkoxy oder Halogen substituiertes C₃–C₆-Alkandiyl, C₃–C₆-Alkendiyl oder C₄–C₆-Alkandiendiyl stehen, worin jeweils gegebenenfalls eine Methylengruppe durch Sauerstoff oder Schwefel ersetzt ist.

D steht bevorzugt für Wasserstoff, für jeweils gegebenenfalls durch Halogen substituiertes C₁–C₁₂-Alkyl, C₃–C₈-Alkenyl, C₃–C₈-Alkynyl, C₁–C₁₀-Alkoxy-C₂–C₈-alkyl, Poly-C₁–C₈-alkoxy-C₂–C₈-alkyl oder C₁–C₁₀-Alkylthio-C₂–C₈-alkyl, für gegebenenfalls durch Halogen, C₁–C₄-Alkyl, C₁–C₄-Alkoxy oder C₁–C₄-Halogenalkyl substituiertes C₃–C₈-Cycloalkyl, in welchem gegebenenfalls eine oder zwei nicht direkt benachbarte Methylengruppen durch Sauerstoff und/oder Schwefel ersetzt sind oder für jeweils gegebenenfalls durch Halogen, C₁–C₆-Alkyl, C₁–C₆-Halogenalkyl, C₁–C₆-Alkoxy, C₁–C₆-Halogenalkoxy, Cyano oder Nitro substituiertes Phenyl, Hetaryl mit 5 bis 6 Ringatomen und ein oder zwei Heteroatomen aus der Reihe Sauerstoff, Schwefel und Stickstoff, Phenyl-C₁–C₆-alkyl oder Hetaryl-C₁–C₆-alkyl mit 5 bis 6 Ringatomen und ein oder zwei Heteroatomen aus der Reihe Sauerstoff, Schwefel und Stickstoff oder

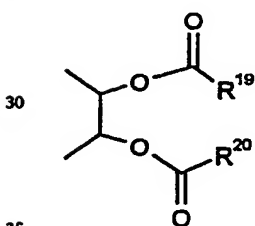
A und D stehen gemeinsam bevorzugt für eine C₃–C₆-Alkandiyl-, C₃–C₆-Alkendiyl- oder C₄–C₆-Alkandiendiylgruppe, in welchen jeweils gegebenenfalls eine Methylengruppe durch Sauerstoff oder Schwefel ersetzt ist und welche jeweils gegebenenfalls substituiert sind durch Halogen, Hydroxy, Mercapto oder jeweils gegebenenfalls durch Halogen substituiertes C₁–C₁₀-Alkyl, C₁–C₆-Alkoxy, C₁–C₆-Alkylthio, C₃–C₇-Cycloalkyl, Phenyl oder Benzyloxy oder durch eine weitere, einen ankondensierten Ring bildende C₃–C₆-Alkandiyl-, C₃–C₆-Alkendiyl- oder C₄–C₆-Alkandiendiylgruppe, in welchen gegebenenfalls jeweils eine Methylengruppe durch Sauerstoff oder Schwefel ersetzt ist und welche gegebenenfalls durch C₁–C₆-Alkyl substituiert sind oder in welchen gegebenen-

falls zwei benachbarte Substituenten gemeinsam mit den Kohlenstoffatomen, an die sie gebunden sind, einen weiteren gesättigten oder ungesättigten Carbocyclus mit 5 oder 6 Ringatomen bilden oder A und D stehen gemeinsam für eine C₃–C₆-Alkandiy- oder C₃–C₆-Alkendiylgruppe, worin jeweils gegebenenfalls eine der folgenden Gruppen

5



25

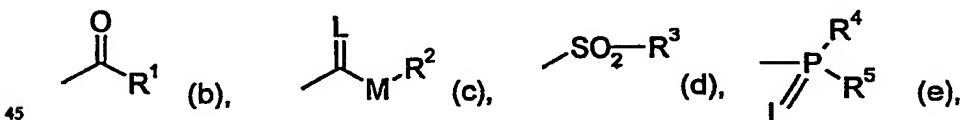


35

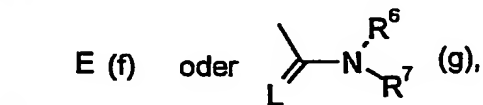
enthalten ist.

G steht bevorzugt im Fall, daß Het für einen der Reste (1), (2), (3), (5) oder (6) steht, für Wasserstoff (a) oder, im Fall, daß Het für einen der Reste (1), (2), (3), (4), (5) oder (6) steht, für eine der Gruppen

40



45



50

in welchen

E für ein Metallionäquivalent oder ein Ammoniumion steht,

L für Sauerstoff oder Schwefel steht und

55

M für Sauerstoff oder Schwefel steht.

R¹ steht bevorzugt für jeweils gegebenenfalls durch Halogen substituiertes C₁–C₂₀-Alkyl, C₂–C₂₀-Alkenyl, C₁–C₈-Alkoxy-C₁–C₈-alkyl, C₁–C₈-Alkylthio-C₁–C₈-alkyl oder Poly-C₁–C₅-alkoxy-C₁–C₅-alkyl oder für gegebenenfalls durch Halogen, C₁–C₆-Alkyl oder C₁–C₆-Alkoxy substituiertes C₃–C₅-Cycloalkyl, in welchem gegebenenfalls eine oder zwei Methylengruppen durch Sauerstoff und/oder Schwefel ersetzt sind,

60

für gegebenenfalls durch Halogen, Cyano, Nitro, C₁–C₆-Alkyl, C₁–C₆-Alkoxy, C₁–C₆-Halogenalkyl, C₁–C₆-Halogenalkoxy, C₁–C₆-Alkylthio oder C₁–C₆-Alkylsulfonyl substituiertes Phenyl, für gegebenenfalls durch Halogen, Nitro, Cyano, C₁–C₆-Alkyl, C₁–C₆-Alkoxy, C₁–C₆-Halogenalkyl oder C₁–C₆-Halogenalkoxy substituiertes Phenyl-C₁–C₆-alkyl,

65

für gegebenenfalls durch Halogen oder C₁–C₆-Alkyl substituiertes 5- oder 6gliedriges Hetaryl mit ein oder zwei Heteroatomen aus der Reihe Sauerstoff, Schwefel und Stickstoff,

für gegebenenfalls durch Halogen oder C₁–C₆-Alkyl substituiertes Phenoxy-C₁–C₆-alkyl oder für gegebenenfalls durch Halogen, Amino oder C₁–C₆-Alkyl substituiertes 5- oder 6gliedriges Hetaryl-oxo-C₁–C₆-alkyl mit ein oder zwei Heteroatomen aus der Reihe Sauerstoff, Schwefel und Stickstoff.

R² steht bevorzugt für jeweils gegebenenfalls durch Halogen substituiertes C₁—C₂₀-Alkyl, C₂—C₂₀-Alkenyl, C₁—C₈-Alkoxy-C₂—C₈-alkyl oder Poly-C₁—C₈-alkoxy-C₂—C₈-alkyl, für gegebenenfalls durch Halogen, C₁—C₆-Alkyl oder C₁—C₆-Alkoxy substituiertes C₃—C₈-Cycloalkyl oder für jeweils gegebenenfalls durch Halogen, Cyano, Nitro, C₁—C₆-Alkyl, C₁—C₆-Alkoxy, C₁—C₆-Halogenalkyl oder C₁—C₆-Halogenalkoxy substituiertes Phenyl oder Benzyl.

R³ steht bevorzugt für gegebenenfalls durch Halogen substituiertes C₁—C₈-Alkyl oder für jeweils gegebenenfalls durch Halogen, C₁—C₆-Alkyl, C₁—C₆-Alkoxy, C₁—C₄-Halogenalkyl, C₁—C₄-Halogenalkoxy, Cyano oder Nitro substituiertes Phenyl oder Benzyl.

R⁴ und R⁵ stehen unabhängig voneinander bevorzugt für jeweils gegebenenfalls durch Halogen substituiertes C₁—C₈-Alkyl, C₁—C₈-Alkoxy, C₁—C₈-Alkylamino, Di-(C₁—C₈-alkyl)amino, C₁—C₈-Alkylthio oder C₂—C₈-Alkenylthio oder für jeweils gegebenenfalls durch Halogen, Nitro, Cyano, C₁—C₄-Alkoxy, C₁—C₄-Halogenalkoxy, C₁—C₄-Alkylthio, C₁—C₄-Halogenalkylthio, C₁—C₄-Alkyl oder C₁—C₄-Halogenalkyl substituiertes Phenyl, Phenoxy oder Phenylthio.

R⁶ und R⁷ stehen unabhängig voneinander bevorzugt für Wasserstoff, für jeweils gegebenenfalls durch Halogen substituiertes C₁—C₈-Alkyl, C₃—C₈-Cycloalkyl, C₁—C₈-Alkoxy, C₃—C₈-Alkenyl oder C₁—C₈-Alkoxy-C₂—C₈-alkyl, für jeweils gegebenenfalls durch Halogen, C₁—C₆-Alkyl, C₁—C₆-Halogenalkyl oder C₁—C₈-Alkoxy substituiertes Phenyl oder Benzyl oder zusammen für einen gegebenenfalls durch C₁—C₆-Alkyl substituierten C₃—C₆-Alkylenrest, in welchem gegebenenfalls eine Methylengruppe durch Sauerstoff oder Schwefel ersetzt ist.

R¹³ steht bevorzugt für Wasserstoff oder für jeweils gegebenenfalls durch Halogen substituiertes C₁—C₈-Alkyl oder C₁—C₈-Alkoxy, für gegebenenfalls durch Halogen, C₁—C₄-Alkyl oder C₁—C₄-Alkoxy substituiertes C₃—C₈-Cycloalkyl, in welchem gegebenenfalls eine Methylengruppe durch Sauerstoff oder Schwefel ersetzt ist, oder für jeweils gegebenenfalls durch Halogen, C₁—C₆-Alkyl, C₁—C₆-Alkoxy, C₁—C₄-Halogenalkyl, C₁—C₄-Halogenalkoxy, Nitro oder Cyano substituiertes Phenyl, Phenyl-C₁—C₄-alkyl oder Phenyl-C₁—C₄-alkoxy.

R¹⁴ steht bevorzugt für Wasserstoff oder C₁—C₈-Alkyl oder

R¹³ und R¹⁴ stehen gemeinsam bevorzugt für C₄—C₆-Alkandiyl.

R¹⁵ und R¹⁶ sind gleich oder verschieden und stehen bevorzugt für C₁—C₆-Alkyl oder

R¹⁵ und R¹⁶ stehen gemeinsam bevorzugt für einen C₂—C₄-Alkandiylrest, der gegebenenfalls durch C₁—C₆-Alkyl, C₁—C₆-Halogenalkyl oder durch gegebenenfalls durch Halogen, C₁—C₆-Alkyl, C₁—C₄-Halogenalkyl, C₁—C₆-Alkoxy, C₁—C₄-Halogenalkoxy, Nitro oder Cyano substituiertes Phenyl substituiert ist.

R¹⁷ und R¹⁸ stehen unabhängig voneinander bevorzugt für Wasserstoff, für gegebenenfalls durch Halogen substituiertes C₁—C₈-Alkyl oder für gegebenenfalls durch Halogen, C₁—C₆-Alkyl, C₁—C₆-Alkoxy, C₁—C₄-Halogenalkyl, C₁—C₄-Halogenalkoxy, Nitro oder Cyano substituiertes Phenyl oder

R¹⁷ und R¹⁸ stehen gemeinsam mit dem Kohlenstoffatom, an das sie gebunden sind, für eine Carbonylgruppe, für gegebenenfalls durch C₁—C₄-Alkyl oder C₁—C₄-Alkoxy substituiertes C₃—C₇-Cycloalkyl, in dem gegebenenfalls eine Methylengruppe durch Sauerstoff oder Schwefel ersetzt ist.

R¹⁹ und R²⁰ stehen unabhängig voneinander bevorzugt für C₁—C₁₀-Alkyl, C₂—C₁₀-Alkenyl, C₁—C₁₀-Alkoxy, C₁—C₁₀-Alkylamino, C₃—C₁₀-Alkenylamino, Di-(C₁—C₁₀-alkyl)amino oder Di-(C₃—C₁₀-alkenyl)amino.

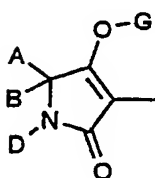
X steht besonders bevorzugt für C₁—C₄-Alkyl.

Y steht besonders bevorzugt für Fluor, Chlor, Brom oder C₁—C₄-Alkyl.

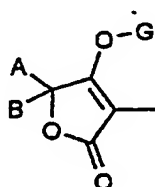
Z steht besonders bevorzugt für Fluor, Chlor, Brom oder C₁—C₄-Alkyl.

Dabei gilt, daß immer einer der Reste Y und Z für Halogen und der andere für Alkyl steht.

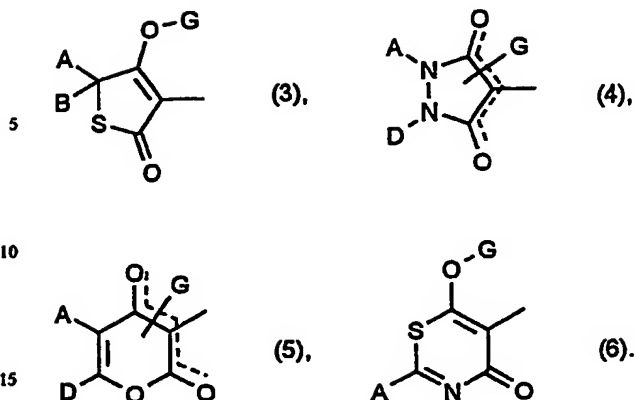
Het steht besonders bevorzugt für eine der Gruppen



(1),



(2),



A steht besonders bevorzugt für Wasserstoff für jeweils gegebenenfalls durch Fluor oder Chlor substituiertes C₁—C₁₀-Alkyl, C₂—C₆-Alkenyl, C₁—C₈-Alkoxy-C₁—C₆-alkyl, Poly-C₁—C₆-alkoxy-C₁—C₆-alkyl oder C₁—C₈-Alkylthio-C₁—C₆-alkyl oder für gegebenenfalls durch Fluor, Chlor, C₁—C₄-Alkyl oder C₁—C₄-Alkoxy substituiertes C₃—C₇-Cycloalkyl, in welchem gegebenenfalls eine oder zwei Methylengruppen durch Sauerstoff und/oder Schwefel ersetzt sind oder für jeweils gegebenenfalls durch Fluor, Chlor, Brom, C₁—C₄-Alkyl, C₁—C₄-Halogenalkyl, C₁—C₄-Alkoxy, C₁—C₄-Halogenalkoxy, Cyano oder Nitro substituiertes Phenyl, Furanyl, Pyridyl, Imidazolyl, Triazolyl, Pyrazolyl, Indolyl, Thiazolyl, Thienyl oder Phenyl-C₁—C₄-alkyl.

B steht besonders bevorzugt für Wasserstoff C₁—C₁₀-Alkyl oder C₁—C₆-Alkoxy-C₁—C₄-alkyl oder A, B und das Kohlenstoffatom an das sie gebunden sind, stehen besonders bevorzugt für C₃—C₈-Cycloalkyl oder C₃—C₈-Cycloalkenyl, worin jeweils gegebenenfalls eine Methylengruppe durch Sauerstoff oder Schwefel ersetzt ist und welche gegebenenfalls durch C₁—C₆-Alkyl, C₃—C₈-Cycloalkyl, C₁—C₃-Halogenalkyl, C₁—C₆-Alkoxy, C₁—C₆-Alkylthio, Fluor, Chlor oder Phenyl substituiert sind oder

A, B und das Kohlenstoffatom, an das sie gebunden sind, stehen besonders bevorzugt für C₅—C₆-Cycloalkyl, welches durch eine gegebenenfalls ein oder zwei Sauerstoff- oder Schwefelatome enthaltende Alkylendiyl oder durch eine Alkylendioxy- oder durch eine Alkylendithiol-Gruppe substituiert ist, die mit dem Kohlenstoffatom, an das sie gebunden ist, einen weiteren fünf- bis siebengliedrigen Ring bildet oder

A, B und das Kohlenstoffatom, an das sie gebunden sind, stehen besonders bevorzugt für C₃—C₆-Cycloalkyl oder C₃—C₆-Cycloalkenyl, in welchen zwei Substituenten gemeinsam mit den Kohlenstoffatomen, an die sie gebunden sind, für jeweils gegebenenfalls durch C₁—C₅-Alkyl, C₁—C₅-Alkoxy, Fluor, Chlor oder Brom substituiertes C₃—C₅-Alkandiyl, C₃—C₅-Alkendiyl oder Butadiendiyl stehen, worin jeweils gegebenenfalls eine Methylengruppe durch Sauerstoff oder Schwefel ersetzt ist.

D steht besonders bevorzugt für Wasserstoff, für jeweils gegebenenfalls durch Fluor oder Chlor substituiertes C₁—C₁₀-Alkyl, C₃—C₆-Alkenyl, C₃—C₆-Alkinyl, C₁—C₈-Alkoxy-C₂—C₆-alkyl, Poly-C₁—C₆-alkoxy-C₂—C₆-alkyl oder C₁—C₈-Alkylthio-C₂—C₆-alkyl, für gegebenenfalls durch Fluor, Chlor, C₁—C₄-Alkyl, C₁—C₄-Alkoxy oder C₁—C₂-Halogenalkyl substituiertes C₃—C₇-Cycloalkyl, in welchem gegebenenfalls eine oder zwei nicht direkt benachbarte Methylengruppen durch Sauerstoff und/oder Schwefel ersetzt sind oder für jeweils gegebenenfalls durch Fluor, Chlor, Brom, C₁—C₄-Alkyl, C₁—C₄-Halogenalkyl, C₁—C₄-Alkoxy, C₁—C₄-Halogenalkoxy, Cyano oder Nitro substituiertes Phenyl, Furanyl, Imidazolyl, Pyridyl, Thiazolyl, Pyrazolyl, Pyrimidyl, Pyrrolyl, Thienyl, Triazolyl oder Phenyl-C₁—C₄-alkyl oder

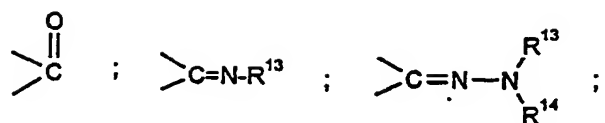
A und D stehen gemeinsam besonders bevorzugt für eine C₃—C₅-Alkandiyl- oder C₃—C₅-Alkendiylgruppe, worin jeweils gegebenenfalls ein Kohlenstoffatom durch Sauerstoff oder Schwefel ersetzt ist und welche gegebenenfalls substituiert sind durch Fluor, Chlor, Hydroxy, Mercapto oder durch jeweils gegebenenfalls durch Fluor oder Chlor substituiertes C₁—C₆-Alkyl, C₁—C₄-Alkoxy, C₁—C₄-Alkylthio, C₃—C₆-Cycloalkyl, Phenyl oder Benzyloxy oder

worin jeweils gegebenenfalls eine der folgenden Gruppen:

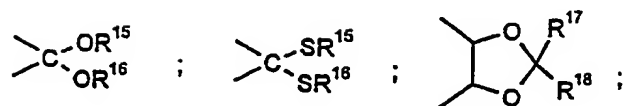
55

60

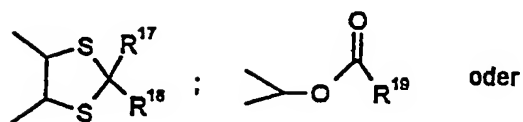
65



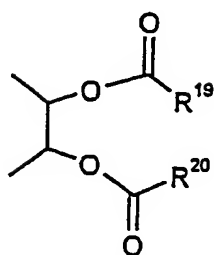
5



10



15



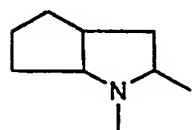
20

25

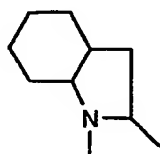
30

enthalten ist;
oder A und D stehen (im Fall der Verbindungen der Formel (I-1)) gemeinsam mit den Atomen, an die sie gebunden sind, für eine der Gruppen AD-1 bis AD-27

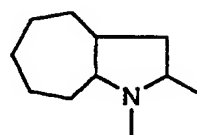
35



AD-1

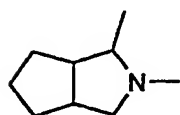


AD-2

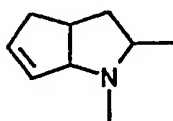


AD-3

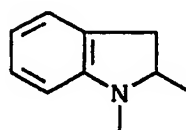
40



AD-4

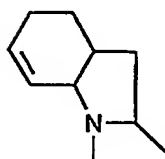


AD-5

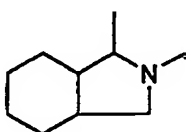


AD-6

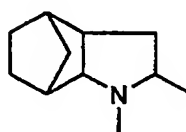
50



AD-7



AD-8

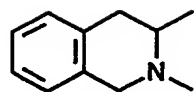


AD-9

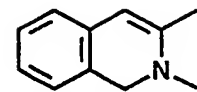
60

65

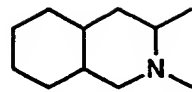
5



AD-10

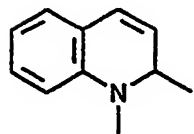


AD-11



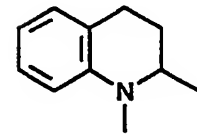
AD-12

10

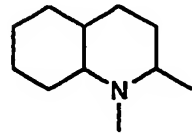


15

AD-13

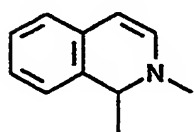


AD-14



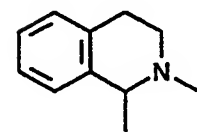
AD-15

20

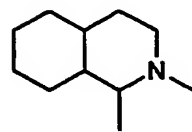


25

AD-16

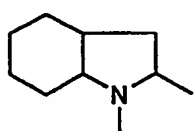


AD-17



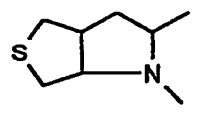
AD-18

30

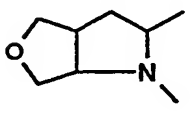


35

AD-19

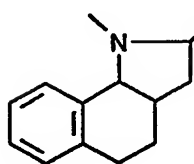


AD-20



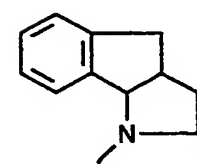
AD-21

40

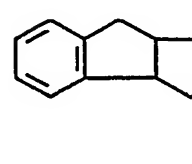


45

AD-22

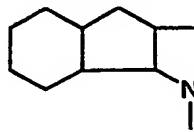


AD-23



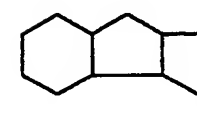
AD-24

50

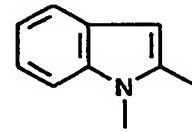


55

AD-25



AD-26

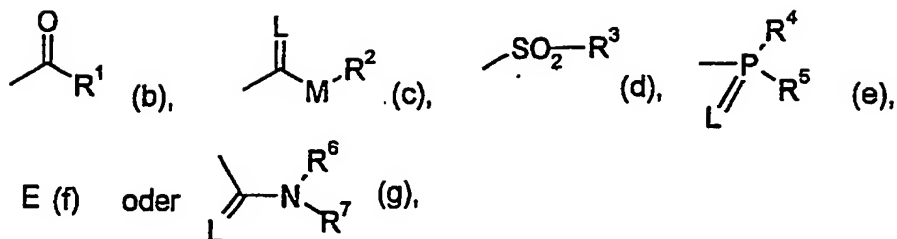


AD-27

60

G steht besonders bevorzugt im Fall, daß Het für einen der Reste (1), (2), (3), (5) oder (6) steht, für Wasserstoff (a) oder im Fall, daß Het für einen der Reste (1), (2), (3), (4), (5) oder (6) steht, für eine der Gruppen

65



in welchen

E für ein Metallionäquivalent oder ein Ammoniumion steht,

L für Sauerstoff oder Schwefel steht und

M für Sauerstoff oder Schwefel steht.

R¹ steht besonders bevorzugt für jeweils gegebenenfalls durch Fluor oder Chlor substituiertes C₁–C₁₆-Alkyl, C₂–C₁₆-Alkenyl, C₁–C₆-Alkoxy-C₁–C₆-alkyl, C₁–C₆-Alkylthio-C₁–C₆-alkyl oder Poly-C₁–C₆-alkoxy-C₁–C₆-alkyl oder für gegebenenfalls durch Fluor, Chlor, C₁–C₃-Alkyl oder C₁–C₃-Alkoxy substituiertes C₃–C₇-Cycloalkyl, in welchem gegebenenfalls eine oder zwei Methylengruppen durch Sauerstoff und/oder Schwefel ersetzt sind,

für gegebenenfalls durch Fluor, Chlor, Brom, Cyano, Nitro, C₁–C₄-Alkyl, C₁–C₄-Alkoxy, C₁–C₃-Halogenalkyl, C₁–C₃-Halogenalkoxy, C₁–C₄-Alkylthio oder C₁–C₄-Alkylsulfonyl substituiertes Phenyl,

für gegebenenfalls durch Fluor, Chlor, Brom, C₁–C₄-Alkyl, C₁–C₄-Alkoxy, C₁–C₃-Halogenalkyl oder C₁–C₃-Halogenalkoxy substituiertes Phenyl-C₁–C₄-alkyl,

für jeweils gegebenenfalls durch Fluor, Chlor, Brom oder C₁–C₄-Alkyl substituiertes Pyrazolyl, Thiazolyl, Pyridyl, Pyrimidyl, Furanyl oder Thienyl, für gegebenenfalls durch Fluor, Chlor, Brom oder C₁–C₄-Alkyl substituiertes Phenoxy-C₁–C₅-alkyl oder

für jeweils gegebenenfalls durch Fluor, Chlor, Brom, Amino oder C₁–C₄-Alkyl substituiertes Pyridyloxy-C₁–C₅-alkyl, Pyrimidyloxy-C₁–C₅-alkyl oder Thiazolyloxy-C₁–C₅-alkyl.

R² steht besonders bevorzugt für jeweils gegebenenfalls durch Fluor oder Chlor substituiertes C₁–C₁₆-Alkyl, C₂–C₁₆-Alkenyl, C₁–C₆-Alkoxy-C₂–C₆-alkyl oder Poly-C₁–C₆-alkoxy-C₂–C₆-alkyl,

für gegebenenfalls durch Fluor, Chlor, C₁–C₄-Alkyl oder C₁–C₄-Alkoxy substituiertes C₃–C₇-Cycloalkyl oder für jeweils gegebenenfalls durch Fluor, Chlor, Brom, Cyano, Nitro, C₁–C₄-Alkyl, C₁–C₃-Alkoxy, C₁–C₃-Halogenalkyl oder C₁–C₃-Halogenalkoxy substituiertes Phenyl oder Benzyl.

R³ steht besonders bevorzugt für gegebenenfalls durch Fluor oder Chlor substituiertes C₁–C₆-Alkyl oder für jeweils gegebenenfalls durch Fluor, Chlor, Brom, C₁–C₃-Alkyl, C₁–C₃-Alkoxy, C₁–C₃-Halogenalkyl, C₁–C₃-Halogenalkoxy, Cyano oder Nitro substituiertes Phenyl oder Benzyl,

R⁴ und R⁵ stehen unabhängig voneinander besonders bevorzugt für jeweils gegebenenfalls durch Fluor oder Chlor substituiertes C₁–C₆-Alkyl, C₁–C₆-Alkoxy, C₁–C₆-Alkylamino, Di-(C₁–C₆-alkyl)amino, C₁–C₆-Alkylthio oder C₃–C₄-Alkenylthio oder für jeweils gegebenenfalls durch Fluor, Chlor, Brom, Nitro, Cyano, C₁–C₃-Alkoxy, C₁–C₃-Halogenalkoxy, C₁–C₃-Alkylthio, C₁–C₃-Halogenalkylthio, C₁–C₃-Alkyl oder C₁–C₃-Halogenalkyl substituiertes Phenyl, Phenoxy oder Phenylthio.

R⁶ und R⁷ stehen unabhängig voneinander besonders bevorzugt für Wasserstoff, für jeweils gegebenenfalls durch Fluor oder Chlor substituiertes C₁–C₆-Alkyl, C₃–C₆-Cycloalkyl, C₁–C₆-Alkoxy, C₃–C₆-Alkenyl oder C₁–C₆-Alkoxy-C₂–C₆-alkyl, für jeweils gegebenenfalls durch Fluor, Chlor, Brom, C₁–C₃-Halogenalkyl, C₁–C₃-Alkyl oder C₁–C₃-Alkoxy substituiertes Phenyl oder Benzyl, oder zusammen für einen gegebenenfalls durch C₁–C₄-Alkyl substituierten C₃–C₆-Alkylrest, in welchem gegebenenfalls eine Methylengruppe durch Sauerstoff oder Schwefel ersetzt ist.

R¹³ steht besonders bevorzugt für Wasserstoff oder für jeweils gegebenenfalls durch Fluor oder Chlor substituiertes C₁–C₆-Alkyl oder C₁–C₆-Alkoxy, für gegebenenfalls durch Fluor, C₁–C₂-Alkyl oder C₁–C₂-Alkoxy substituiertes C₃–C₇-Cycloalkyl, in welchem gegebenenfalls eine Methylengruppe durch Sauerstoff oder Schwefel ersetzt ist oder für jeweils gegebenenfalls durch Fluor, Chlor, Brom, C₁–C₃-Alkyl, C₁–C₃-Alkoxy, C₁–C₂-Halogenalkyl, C₁–C₂-Halogenalkoxy, Nitro oder Cyano substituiertes Phenyl, Phenyl-C₁–C₃-alkyl oder Phenyl-C₁–C₂-alkyloxy.

R¹⁴ steht besonders bevorzugt für Wasserstoff oder C₁–C₆-Alkyl oder

R¹³ und R¹⁴ stehen gemeinsam besonders bevorzugt für C₄–C₆-Alkandiyl.

R¹⁵ und R¹⁶ sind gleich oder verschieden und stehen besonders bevorzugt für C₁–C₄-Alkyl oder

R¹⁵ und R¹⁶ stehen zusammen besonders bevorzugt für einen C₂–C₃-Alkandiylrest, der gegebenenfalls durch C₁–C₄-Alkyl, C₁–C₄-Halogenalkyl oder durch gegebenenfalls durch Fluor, Chlor, Brom, C₁–C₄-Alkyl, C₁–C₂-Halogenalkyl, C₁–C₄-Alkoxy, C₁–C₂-Halogenalkoxy, Nitro oder Cyano substituiertes Phenyl substituiert ist.

R¹⁷ und R¹⁸ stehen unabhängig voneinander besonders bevorzugt für Wasserstoff, für gegebenenfalls durch Fluor oder Chlor substituiertes C₁–C₆-Alkyl oder für gegebenenfalls durch Fluor, Chlor, C₁–C₄-Alkyl, C₁–C₄-Alkoxy, C₁–C₂-Halogenalkyl, C₁–C₂-Halogenalkoxy, Nitro oder Cyano substituiertes Phenyl oder R¹⁷ und R¹⁸ stehen gemeinsam besonders bevorzugt mit dem Kohlenstoffatom, an das sie gebunden sind, für gegebenenfalls durch C₁–C₃-Alkyl oder C₁–C₃-Alkoxy substituiertes C₃–C₆-Cycloalkyl, in dem gegebenenfalls eine Methylengruppe durch Sauerstoff oder Schwefel ersetzt ist.

R¹⁹ und R²⁰ stehen unabhängig voneinander besonders bevorzugt für C₁–C₆-Alkyl, C₂–C₆-Alkenyl, C₁–C₆-Alkoxy, C₁–C₆-Alkylamino, C₃–C₆-Alkenylamino, Di-(C₁–C₆-alkyl)amino oder Di-(C₃–C₆-alkenyl)amino.

X steht ganz besonders bevorzugt für Methyl, Ethyl, n-Propyl oder iso-Propyl.

Y steht ganz besonders bevorzugt für Fluor, Chlor, Brom, Methyl, Ethyl, n-Propyl oder iso-Propyl.

Z steht ganz besonders bevorzugt für Fluor, Chlor, Brom, Methyl, Ethyl, n-Propyl oder iso-Propyl.

Dabei gilt, daß immer einer der Reste Y und Z für Halogen und der andere für Alkyl steht.

Het steht ganz besonders bevorzugt für eine der Gruppen

10

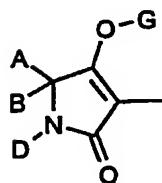
15

20

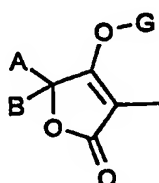
25

30

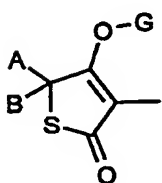
35



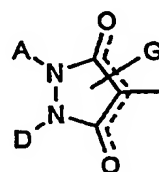
(1),



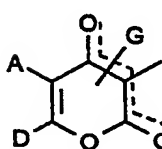
(2),



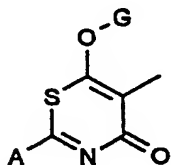
(3),



(4),



(5),



(6),

40

45

50

55

60

65

A steht ganz besonders bevorzugt für Wasserstoff, für jeweils gegebenenfalls durch Fluor oder Chlor substituiertes C₁–C₈-Alkyl, C₂–C₄-Alkenyl, C₁–C₆-Alkoxy-C₁–C₄-alkyl, Poly-C₁–C₄-alkoxy-C₁–C₄-alkyl oder C₁–C₆-Alkylthio-C₁–C₄-alkyl, oder für gegebenenfalls durch Fluor, Chlor, Methyl oder Methoxy substituiertes C₃–C₆-Cycloalkyl, in welchem gegebenenfalls eine oder zwei Methylengruppen durch Sauerstoff und/oder Schwefel ersetzt sind oder für jeweils gegebenenfalls durch Fluor, Chlor, Brom, Methyl, Ethyl, n-Propyl, iso-Propyl, Methoxy, Ethoxy, Trifluormethyl, Trifluormethoxy, Cyano oder Nitro substituiertes Phenyl, Furanyl, Thienyl, Pyridyl oder Benzyl.

B steht ganz besonders bevorzugt für Wasserstoff, C₁–C₃-Alkyl oder C₁–C₄-Alkoxy-C₁–C₂-alkyl oder A, B und das Kohlenstoffatom an das sie gebunden sind, stehen ganz besonders bevorzugt für C₃–C₆-Cycloalkyl oder C₅–C₈-Cycloalkenyl, worin jeweils gegebenenfalls eine Methylengruppe durch Sauerstoff oder Schwefel ersetzt ist und welche gegebenenfalls durch Methyl, Ethyl, n-Propyl, iso-Propyl, Butyl, iso-Butyl, sec-Butyl, tert-Butyl, Cyclohexyl, Trifluormethyl, Methoxy, Ethoxy, n-Propoxy, iso-Propoxy, Butoxy, iso-Butoxy, sek-Butoxy, tert-Butoxy, Methylthio, Ethylthio, Fluor, Chlor oder Phenyl substituiert sind oder

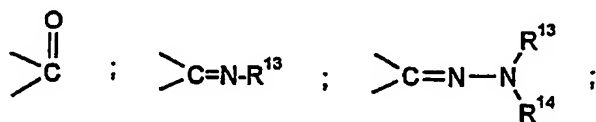
A, B und das Kohlenstoffatom, an das sie gebunden sind, stehen ganz besonders bevorzugt für C₅–C₆-Cycloalkyl, welches durch eine gegebenenfalls ein Sauerstoff- oder Schwefelatom enthaltende Alkylendiyl- oder durch eine Alkylendioxy-Gruppe substituiert ist, die mit dem Kohlenstoffatom, an das sie gebunden ist, einen weiteren fünf- oder sechsgliedrigen Ring bildet oder

A, B und das Kohlenstoffatom, an das sie gebunden sind, stehen ganz besonders bevorzugt für C₃–C₆-Cycloalkyl oder C₅–C₆-Cycloalkenyl, in dem zwei Substituenten gemeinsam mit den Kohlenstoffatomen, an die sie gebunden sind, für C₃–C₄-Alkandiyl, C₃–C₄-Alkendiyl oder Butadiendiyl stehen, worin jeweils gegebenenfalls eine Methylengruppe durch Sauerstoff oder Schwefel ersetzt ist.

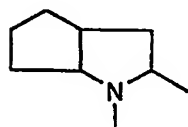
D steht ganz besonders bevorzugt für Wasserstoff, für jeweils gegebenenfalls durch Fluor oder Chlor substituiertes C₁–C₈-Alkyl, C₃–C₄-Alkenyl, C₃–C₄-Alkyl, C₁–C₆-Alkoxy-C₂–C₄-alkyl, Poly-C₁–C₄-alkoxy-C₂–C₄-alkyl, C₁–C₄-Alkylthio-C₂–C₄-alkyl oder C₃–C₆-Cycloalkyl, in welchem gegebenenfalls eine oder zwei nicht direkt benachbarte Methylengruppen durch Sauerstoff und/oder Schwefel ersetzt sind oder für jeweils gegebenenfalls durch Fluor, Chlor, Brom, Methyl, Ethyl, n-Propyl, iso-Propyl, Methoxy, Ethoxy, Trifluormethyl, Trifluormethoxy, Cyano oder Nitro substituiertes Phenyl, Furanyl, Pyridyl, Thienyl oder Benzyl,

oder
A und D stehen gemeinsam ganz besonders bevorzugt für eine C₃–C₅-Alkandiyl- oder C₃–C₅-Alkendiylgruppe, worin jeweils gegebenenfalls eine Methylengruppe durch Sauerstoff oder Schwefel ersetzt ist und welche gegebenenfalls durch Fluor, Chlor, Hydroxy, Mercapto oder durch jeweils gegebenenfalls durch Fluor oder

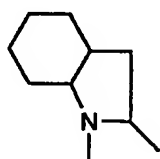
Chlor substituiertes C₁–C₆-Alkyl, C₁–C₄-Alkoxy, C₁–C₄-Alkylthio, C₃–C₆-Cycloalkyl, Phenyl oder Benzyloxy substituiert sind oder
worin gegebenenfalls eine der folgenden Gruppen



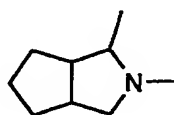
enthalten ist,
oder A und D stehen im Fall der Verbindungen der Formel (I-1) gemeinsam mit den Atomen, an die sie gebunden
sind, für eine der folgenden Gruppen:



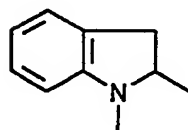
AD-1



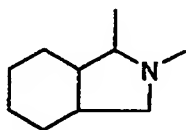
AD-2



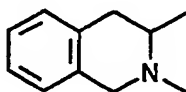
AD-4



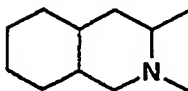
AD-6



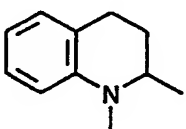
AD-8



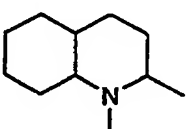
AD-10



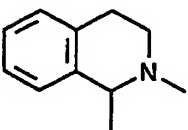
AD-12



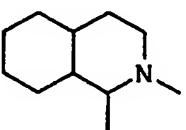
AD-14



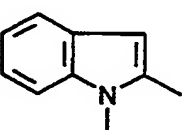
AD-15



AD-17

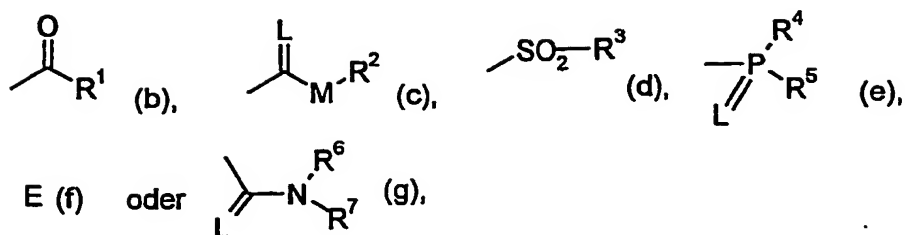


AD-18



AD-27

G steht ganz besonders bevorzugt, im Fall, daß Het für einen der Reste (1), (2), (3), (5) oder (6) steht, für
Wasserstoff (a) oder, im Fall, daß Het für einen der Reste (1), (2), (3), (4), (5) oder (6) steht, für eine der Gruppen



in welchen

E für ein Metallionäquivalent oder ein Ammoniumion steht,

L für Sauerstoff oder Schwefel steht und

M für Sauerstoff oder Schwefel steht.

R¹ steht ganz besonders bevorzugt für jeweils gegebenenfalls durch Fluor oder Chlor substituiertes C₁—C₁₄-Alkyl, C₂—C₁₄-Alkenyl, C₁—C₄-Alkoxy-C₁—C₆-alkyl, C₁—C₄-Alkylthio-C₁—C₆-alkyl, Poly-C₁—C₄-alkoxy-C₁—C₄-alkyl oder für gegebenenfalls durch Fluor, Chlor, Methyl, Ethyl, n-Propyl, i-Propyl, n-Butyl, i-Butyl, tert.-Butyl, Methoxy, Ethoxy, n-Propoxy oder iso-Propoxy substituiertes C₃—C₆-Cycloalkyl, in welchem gegebenenfalls eine oder zwei Methylengruppen durch Sauerstoff und/oder Schwefel ersetzt sind,

für gegebenenfalls durch Fluor, Chlor, Brom, Cyano, Nitro, Methyl, Ethyl, n-Propyl, i-Propyl, Methoxy, Ethoxy, Trifluormethyl, Trifluormethoxy, Methylthio, Ethylthio, Methylsulfonyl oder Ethylsulfonyl substituiertes Phenyl, für gegebenenfalls durch Fluor, Chlor, Brom, Methyl, Ethyl, n-Propyl, i-Propyl, Methoxy, Ethoxy, Trifluormethyl oder Trifluormethoxy substituiertes Benzyl,

für jeweils gegebenenfalls durch Fluor, Chlor, Brom, Methyl oder Ethyl substituiertes Furanyl, Thienyl oder Pyridyl,

für gegebenenfalls durch Fluor, Chlor, Methyl oder Ethyl substituiertes Phenoxy-C₁—C₄-alkyl oder

für jeweils gegebenenfalls durch Fluor, Chlor, Amino, Methyl oder Ethyl substituiertes Pyridyloxy-C₁—C₄-alkyl, Pyrimidyloxy-C₁—C₄-alkyl oder Thiazolyloxy-C₁—C₄-alkyl.

R² steht ganz besonders bevorzugt für jeweils gegebenenfalls durch Fluor oder Chlor substituiertes C₁—C₁₄-Alkyl, C₂—C₁₄-Alkenyl, C₁—C₄-Alkoxy-C₂—C₆-alkyl oder Poly-C₁—C₄-alkoxy-C₂—C₆-alkyl, für gegebenenfalls durch Fluor, Chlor, Methyl, Ethyl, n-Propyl, iso-Propyl oder Methoxy substituiertes C₃—C₆-Cycloalkyl,

oder für jeweils gegebenenfalls durch Fluor, Chlor, Cyano, Nitro, Methyl, Ethyl, n-Propyl, i-Propyl, Methoxy, Ethoxy, Trifluormethyl oder Trifluormethoxy substituiertes Phenyl oder Benzyl.

R³ steht ganz besonders bevorzugt für gegebenenfalls durch Fluor oder Chlor substituiertes Methyl, Ethyl, Propyl, Isopropyl oder jeweils gegebenenfalls durch Fluor, Chlor, Brom, Methyl, Ethyl, Propyl, iso-Propyl, tert.-Butyl, Methoxy, Ethoxy, Isopropoxy, tert.-Butoxy, Trifluormethyl, Trifluormethoxy, Cyano oder Nitro substituiertes Phenyl oder Benzyl,

R⁴ und R⁵ stehen unabhängig voneinander ganz besonders bevorzugt für jeweils gegebenenfalls durch Fluor oder Chlor substituiertes C₁—C₄-Alkyl, C₁—C₄-Alkoxy, C₁—C₄-Alkylamino, Di-(C₁—C₄-alkyl)amino oder C₁—C₄-Alkylthio oder für jeweils gegebenenfalls durch Fluor, Chlor, Brom, Nitro, Cyano, Methyl, Methoxy, Trifluormethyl oder Trifluormethoxy substituiertes Phenyl, Phenoxy oder Phenylthio.

R⁶ und R⁷ stehen unabhängig voneinander ganz besonders bevorzugt für Wasserstoff, für jeweils gegebenenfalls durch Fluor oder Chlor substituiertes C₁—C₄-Alkyl, C₃—C₆-Cycloalkyl, C₁—C₄-Alkoxy, C₃—C₄-Alkenyl oder C₁—C₄-Alkoxy-C₂—C₄-alkyl, für jeweils gegebenenfalls durch Fluor, Chlor, Brom, Methyl, Methoxy oder Trifluormethyl substituiertes Phenyl oder Benzyl, oder zusammen für einen gegebenenfalls durch Methyl oder Ethyl substituierten C₃—C₆-Alkylrest, in welchem gegebenenfalls eine Methylengruppe durch Sauerstoff oder Schwefel ersetzt ist.

R¹³ steht ganz besonders bevorzugt für Wasserstoff oder für jeweils gegebenenfalls durch Fluor oder Chlor substituiertes C₁—C₄-Alkyl oder C₁—C₄-Alkoxy, für C₃—C₆-Cycloalkyl oder für jeweils gegebenenfalls durch Fluor, Chlor, Brom, Methyl, Ethyl, iso-Propyl, tert.-Butyl, Methoxy, Ethoxy, iso-Propoxy, tert.-Butoxy, Trifluormethyl, Trifluormethoxy, Nitro oder Cyano substituiertes Phenyl, Phenyl-C₁—C₂-alkyl oder Benzyloxy.

R¹⁴ steht ganz besonders bevorzugt für Wasserstoff oder C₁—C₄-Alkyl oder

R¹³ und R¹⁴ stehen gemeinsam ganz besonders bevorzugt für C₄—C₆-Alkandiyl.

R¹⁵ und R¹⁶ sind gleich oder verschieden ganz besonders bevorzugt für Methyl oder Ethyl oder

R¹⁵ und R¹⁶ stehen zusammen ganz besonders bevorzugt für einen C₂—C₃-Alkandiylrest, der gegebenenfalls durch Methyl, Ethyl, n-Propyl, iso-Propyl, n-Butyl, iso-Butyl, sek.-Butyl, tert.-Butyl oder durch gegebenenfalls durch Fluor, Chlor, Methoxy, Trifluormethyl, Trifluormethoxy, Nitro oder Cyano substituiertes Phenyl substituiert ist.

Die oben aufgeführten allgemeinen oder in Vorzugsbereichen aufgeführten Restdefinitionen bzw. Erläuterungen können untereinander, also auch zwischen den jeweiligen Bereichen und Vorzugsbereichen beliebig kombiniert werden. Sie gelten für die Endprodukte sowie für die Vor- und Zwischenprodukte entsprechend.

Erfindungsgemäß bevorzugt werden die Verbindungen der Formel (I), in welchen eine Kombination der vorstehend als bevorzugt (vorzugsweise) aufgeführten Bedeutungen vorliegt.

Erfindungsgemäß besonders bevorzugt werden die Verbindungen der Formel (I), in welchen eine Kombination der vorstehend als besonders bevorzugt aufgeführten Bedeutungen vorliegt.

Erfindungsgemäß ganz besonders bevorzugt werden die Verbindungen der Formel (I), in welchen eine

Kombination der vorstehend als ganz besonders bevorzugt aufgeführten Bedeutungen vorliegt.

Gesättigte oder ungesättigte Kohlenwasserstoffreste wie Alkyl oder Alkenyl können, auch in Verbindung mit Heteroatomen, wie z. B. in Alkoxy, soweit möglich, jeweils geradkettig oder verzweigt sein.

Gegebenenfalls substituierte Reste können einfach oder mehrfach substituiert sein, wobei bei Mehrfachsubstitutionen die Substituenten gleich oder verschieden sein können.

Im einzelnen seien außer den bei den Herstellungsbeispielen genannten Verbindungen die folgenden Verbindungen der Formel (1-1-a) genannt:

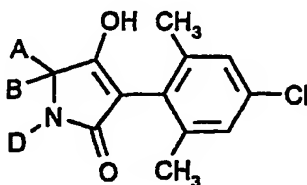

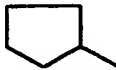
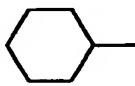
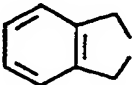
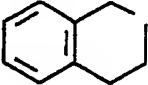

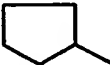
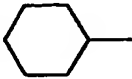



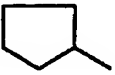
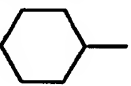
Tabelle 1

| A | B | D |
|---------------------------------|-----------------|---|
| CH ₃ | H | H |
| C ₂ H ₅ | H | H |
| C ₃ H ₇ | H | H |
| i-C ₃ H ₇ | H | H |
| C ₄ H ₉ | H | H |
| i-C ₄ H ₉ | H | H |
| s-C ₄ H ₉ | H | H |
| t-C ₄ H ₉ | H | H |
| CH ₃ | CH ₃ | H |
| C ₂ H ₅ | CH ₃ | H |
| C ₃ H ₇ | CH ₃ | H |
| i-C ₃ H ₇ | CH ₃ | H |
| C ₄ H ₉ | CH ₃ | H |
| i-C ₄ H ₉ | CH ₃ | H |
| s-C ₄ H ₉ | CH ₃ | H |

| A | B | D |
|--|-------------------------------|---|
| t-C ₄ H ₉ | CH ₃ | H |
| C ₂ H ₅ | C ₂ H ₅ | H |
| C ₃ H ₇ | C ₃ H ₇ | H |
|  | CH ₃ | H |
|  | CH ₃ | H |
|  | CH ₃ | H |
| -(CH ₂) ₂ - | | H |
| -(CH ₂) ₄ - | | H |
| -(CH ₂) ₅ - | | H |
| -(CH ₂) ₆ - | | H |
| -(CH ₂) ₇ - | | H |
| -(CH ₂) ₂ -O-(CH ₂) ₂ - | | H |
| -(CH ₂) ₂ -S-(CH ₂) ₂ - | | H |
| -CH ₂ -CHCH ₃ -(CH ₂) ₃ - | | H |
| -(CH ₂) ₂ -CHCH ₃ -(CH ₂) ₂ - | | H |
| -(CH ₂) ₂ -CHC ₂ H ₅ -(CH ₂) ₂ - | | H |
| -(CH ₂) ₂ -CHC ₃ H ₇ -(CH ₂) ₂ - | | H |
| -(CH ₂) ₂ -CHi-C ₃ H ₇ -(CH ₂) ₂ - | | H |
| -(CH ₂) ₂ -CHOCH ₃ -(CH ₂) ₂ - | | H |

| A | B | D |
|---|---|---|
| $-(CH_2)_2-CHOC_2H_5-(CH_2)_2-$ | | H |
| $-(CH_2)_2-CHOC_3H_7-(CH_2)_2-$ | | H |
| $-(CH_2)_2-CH-OC_3H_7-(CH_2)_2-$ | | H |
| $-(CH_2)_2-C(CH_3)_2-(CH_2)_2-$ | | H |
| $-CH_2-(CHCH_3)_2-(CH_2)_2-$ | | H |
| $ \begin{array}{c} -CH_2-CH-(CH_2)_2-CH- \\ \qquad \qquad \\ \qquad \qquad CH_2 \end{array} $ | | H |
| $ \begin{array}{c} -CH_2-CH-CH-CH_2- \\ \qquad \qquad \\ \qquad (CH_2)_4 \end{array} $ | | H |
| $ \begin{array}{c} -CH_2-CH-CH-(CH_2)_2- \\ \qquad \qquad \\ \qquad (CH_2)_3 \end{array} $ | | H |
|  | | H |
|  | | H |

| A | D | B |
|--------|---|---|
| | $-(CH_2)_3-$ | H |
| | $-(CH_2)_4-$ | H |
| | $-CH_2-CHCH_3-CH_2-$ | H |
| | $-CH_2-CH_2-CHCH_3-$ | H |
| | $-CH_2-CHCH_3-CHCH_3-$ | H |
| | $-CH_2-S-CH_2-$ | H |
| | $-CH_2-S-(CH_2)_2-$ | H |
| | $-(CH_2)_2-S-CH_2-$ | H |
| | $\begin{array}{c} \text{---CH}_2\text{---CH---CH---} \\ \quad \quad \quad \quad \quad \\ \quad \quad \quad \text{---(CH}_2\text{)}_3\text{---} \end{array}$ | H |
| H | CH_3 | H |
| H | C_2H_5 | H |
| H | C_3H_7 | H |
| H | $i-C_3H_7$ | H |
| H |  | H |
| H |  | H |
| H |  | H |
| CH_3 | CH_3 | H |
| CH_3 | C_2H_5 | H |

| A | D | B |
|-------------------------------|---|---|
| CH ₃ | C ₃ H ₇ | H |
| CH ₃ | i-C ₃ H ₇ | H |
| CH ₃ |  | H |
| CH ₃ |  | H |
| CH ₃ |  | H |
| C ₂ H ₅ | CH ₃ | H |
| C ₂ H ₅ | C ₂ H ₅ | H |

5

10

15

20

25

30

35

40

45

50

55

60

65

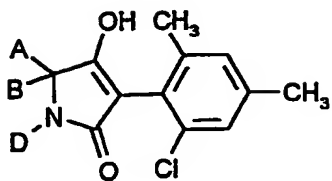

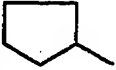
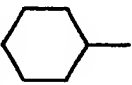
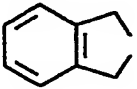
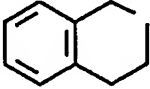

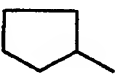
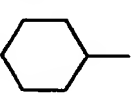


Tabelle 2

| A | B | D |
|---------------------------------|-----------------|---|
| CH ₃ | H | H |
| C ₂ H ₅ | H | H |
| C ₃ H ₇ | H | H |
| i-C ₃ H ₇ | H | H |
| C ₄ H ₉ | H | H |
| i-C ₄ H ₉ | H | H |
| s-C ₄ H ₉ | H | H |
| t-C ₄ H ₉ | H | H |
| CH ₃ | CH ₃ | H |
| C ₂ H ₅ | CH ₃ | H |
| C ₃ H ₇ | CH ₃ | H |
| i-C ₃ H ₇ | CH ₃ | H |
| C ₄ H ₉ | CH ₃ | H |
| i-C ₄ H ₉ | CH ₃ | H |
| s-C ₄ H ₉ | CH ₃ | H |

| A | B | D |
|---|------------------------|---|
| $t\text{-C}_4\text{H}_9$ | CH_3 | H |
| C_2H_5 | C_2H_5 | H |
| C_3H_7 | C_3H_7 | H |
|  | CH_3 | H |
|  | CH_3 | H |
|  | CH_3 | H |
| $\text{-(CH}_2\text{)}_2\text{-}$ | | H |
| $\text{-(CH}_2\text{)}_4\text{-}$ | | H |
| $\text{-(CH}_2\text{)}_5\text{-}$ | | H |
| $\text{-(CH}_2\text{)}_6\text{-}$ | | H |
| $\text{-(CH}_2\text{)}_7\text{-}$ | | H |
| $\text{-(CH}_2\text{)}_2\text{-O-(CH}_2\text{)}_2\text{-}$ | | H |
| $\text{-(CH}_2\text{)}_2\text{-S-(CH}_2\text{)}_2\text{-}$ | | H |
| $\text{-CH}_2\text{-CHCH}_3\text{-(CH}_2\text{)}_3\text{-}$ | | H |
| $\text{-(CH}_2\text{)}_2\text{-CHCH}_3\text{-(CH}_2\text{)}_2\text{-}$ | | H |
| $\text{-(CH}_2\text{)}_2\text{-CHC}_2\text{H}_5\text{-(CH}_2\text{)}_2\text{-}$ | | H |
| $\text{-(CH}_2\text{)}_2\text{-CHC}_3\text{H}_7\text{-(CH}_2\text{)}_2\text{-}$ | | H |
| $\text{-(CH}_2\text{)}_2\text{-CHi-C}_3\text{H}_7\text{-(CH}_2\text{)}_2\text{-}$ | | H |

| A | B | D |
|---|-----------------------------------|---|
| | $-(CH_2)_2-CHOCH_3-(CH_2)_2-$ | H |
| | $-(CH_2)_2-CHOC_2H_5-(CH_2)_2-$ | H |
| | $-(CH_2)_2-CHOC_3H_7-(CH_2)_2-$ | H |
| | $-(CH_2)_2-CHi-OC_3H_7-(CH_2)_2-$ | H |
| | $-(CH_2)_2-C(CH_3)_2-(CH_2)_2-$ | H |
| | $-CH_2-(CHCH_3)_2-(CH_2)_2-$ | H |
| $ \begin{array}{c} -CH_2-CH-(CH_2)_2-CH- \\ \qquad \qquad \\ \qquad \qquad CH_2 \end{array} $ | | H |
| $ \begin{array}{c} -CH_2-CH-CH-CH_2- \\ \qquad \qquad \\ \qquad \qquad (CH_2)_4 \end{array} $ | | H |
| $ \begin{array}{c} -CH_2-CH-CH-(CH_2)_2- \\ \qquad \qquad \\ \qquad \qquad (CH_2)_3 \end{array} $ | | H |
|  | | H |
|  | | H |

| A | D | B |
|-----------------|--|---|
| | $-(CH_2)_3-$ | H |
| | $-(CH_2)_4-$ | H |
| | $-CH_2-CHCH_3-CH_2-$ | H |
| | $-CH_2-CH_2-CHCH_3-$ | H |
| | $-CH_2-CHCH_3-CHCH_3-$ | H |
| | $-CH_2-S-CH_2-$ | H |
| | $-CH_2-S-(CH_2)_2-$ | H |
| | $-(CH_2)_2-S-CH_2-$ | H |
| | $ \begin{array}{c} \text{---CH}_2\text{---CH} \text{---} \text{CH---} \\ \qquad \qquad \\ \text{---} \qquad \qquad \text{---} \\ \qquad \qquad (CH_2)_3 \qquad \qquad \end{array} $ | H |
| H | CH ₃ | H |
| H | C ₂ H ₅ | H |
| H | C ₃ H ₇ | H |
| H | i-C ₃ H ₇ | H |
| H |  | H |
| H |  | H |
| H |  | H |
| CH ₃ | CH ₃ | H |


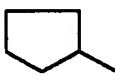
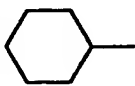

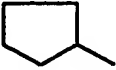
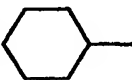
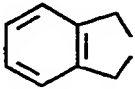
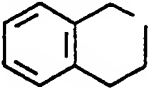
| A | D | B |
|-------------------------------|---|---|
| CH ₃ | C ₂ H ₅ | H |
| CH ₃ | C ₃ H ₇ | H |
| CH ₃ | i-C ₃ H ₇ | H |
| CH ₃ |  | H |
| CH ₃ |  | H |
| CH ₃ |  | H |
| C ₂ H ₅ | CH ₃ | H |
| C ₂ H ₅ | C ₂ H ₅ | H |


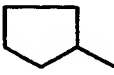
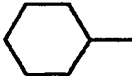



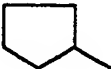
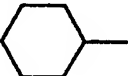
Tabelle 3

| A | B | D |
|---------------------------------|-----------------|---|
| CH ₃ | H | H |
| C ₂ H ₅ | H | H |
| C ₃ H ₇ | H | H |
| i-C ₃ H ₇ | H | H |
| C ₄ H ₉ | H | H |
| i-C ₄ H ₉ | H | H |
| s-C ₄ H ₉ | H | H |
| t-C ₄ H ₉ | H | H |
| CH ₃ | CH ₃ | H |
| C ₂ H ₅ | CH ₃ | H |
| C ₃ H ₇ | CH ₃ | H |
| i-C ₃ H ₇ | CH ₃ | H |
| C ₄ H ₉ | CH ₃ | H |
| i-C ₄ H ₉ | CH ₃ | H |
| s-C ₄ H ₉ | CH ₃ | H |

| A | B | D |
|---|------------------------|---|
| $t\text{-C}_4\text{H}_9$ | CH_3 | H |
| C_2H_5 | C_2H_5 | H |
| C_3H_7 | C_3H_7 | H |
|  | CH_3 | H |
|  | CH_3 | H |
|  | CH_3 | H |
| $\text{-(CH}_2)_2\text{-}$ | | H |
| $\text{-(CH}_2)_4\text{-}$ | | H |
| $\text{-(CH}_2)_5\text{-}$ | | H |
| $\text{-(CH}_2)_6\text{-}$ | | H |
| $\text{-(CH}_2)_7\text{-}$ | | H |
| $\text{-(CH}_2)_2\text{-O-(CH}_2)_2\text{-}$ | | H |
| $\text{-(CH}_2)_2\text{-S-(CH}_2)_2\text{-}$ | | H |
| $\text{-CH}_2\text{-CHCH}_3\text{-(CH}_2)_3\text{-}$ | | H |
| $\text{-(CH}_2)_2\text{-CHCH}_3\text{-(CH}_2)_2\text{-}$ | | H |
| $\text{-(CH}_2)_2\text{-CHC}_2\text{H}_5\text{-(CH}_2)_2\text{-}$ | | H |
| $\text{-(CH}_2)_2\text{-CHC}_3\text{H}_7\text{-(CH}_2)_2\text{-}$ | | H |
| $\text{-(CH}_2)_2\text{-CHi-C}_3\text{H}_7\text{-(CH}_2)_2\text{-}$ | | H |
| $\text{-(CH}_2)_2\text{-CHOCH}_3\text{-(CH}_2)_2\text{-}$ | | H |

| A | B | D |
|---|---|---|
| $-(CH_2)_2-CHOC_2H_5-(CH_2)_2-$ | | H |
| $-(CH_2)_2-CHOC_3H_7-(CH_2)_2-$ | | H |
| $-(CH_2)_2-CH-OC_3H_7-(CH_2)_2-$ | | H |
| $-(CH_2)_2-C(CH_3)_2-(CH_2)_2-$ | | H |
| $-CH_2-(CHCH_3)_2-(CH_2)_2-$ | | H |
| $ \begin{array}{c} -CH_2-CH-(CH_2)_2-CH- \\ \qquad \qquad \\ \qquad \qquad CH_2 \end{array} $ | | H |
| $ \begin{array}{c} -CH_2-CH-CH-CH_2- \\ \qquad \qquad \\ \qquad (CH_2)_4 \end{array} $ | | H |
| $ \begin{array}{c} -CH_2-CH-CH-(CH_2)_2- \\ \qquad \qquad \\ \qquad (CH_2)_3 \end{array} $ | | H |
|  | | H |
|  | | H |

| A | D | B |
|---------------|---|---|
| | $-(\text{CH}_2)_3-$ | H |
| | $-(\text{CH}_2)_4-$ | H |
| | $-\text{CH}_2-\text{CHCH}_3-\text{CH}_2-$ | H |
| | $-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CHCH}_3-$ | H |
| | $-\text{CH}_2-\text{CHCH}_3-\text{CHCH}_3-$ | H |
| | $-\text{CH}_2-\text{S}-\text{CH}_2-$ | H |
| | $-\text{CH}_2-\text{S}-(\text{CH}_2)_2-$ | H |
| | $-(\text{CH}_2)_2-\text{S}-\text{CH}_2-$ | H |
| | $\begin{array}{c} \text{---CH}_2\text{---CH---CH---} \\ \quad \quad \quad \quad \quad \\ \quad \quad \quad \text{---}(\text{CH}_2)_3\text{---} \end{array}$ | H |
| H | CH_3 | H |
| H | C_2H_5 | H |
| H | C_3H_7 | H |
| H | i- C_3H_7 | H |
| H |  | H |
| H |  | H |
| H |  | H |
| CH_3 | CH_3 | H |
| CH_3 | C_2H_5 | H |

| A | D | B |
|------------------------|---|---|
| CH_3 | C_3H_7 | H |
| CH_3 | i- C_3H_7 | H |
| CH_3 |  | H |
| CH_3 |  | H |
| CH_3 |  | H |
| C_2H_5 | CH_3 | H |
| C_2H_5 | C_2H_5 | H |

5

10

15

20

25

30

35

40

45

50

55

60

65

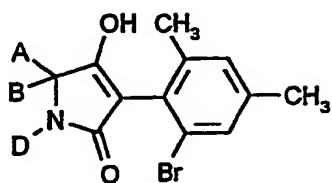

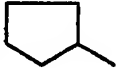
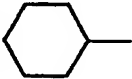
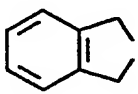
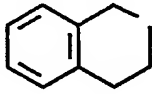

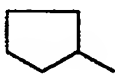
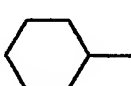



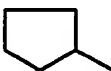
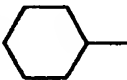
Tabelle 4

| A | B | D |
|---------------------------------|-----------------|---|
| CH ₃ | H | H |
| C ₂ H ₅ | H | H |
| C ₃ H ₇ | H | H |
| i-C ₃ H ₇ | H | H |
| C ₄ H ₉ | H | H |
| i-C ₄ H ₉ | H | H |
| s-C ₄ H ₉ | H | H |
| t-C ₄ H ₉ | H | H |
| CH ₃ | CH ₃ | H |
| C ₂ H ₅ | CH ₃ | H |
| C ₃ H ₇ | CH ₃ | H |
| i-C ₃ H ₇ | CH ₃ | H |
| C ₄ H ₉ | CH ₃ | H |
| i-C ₄ H ₉ | CH ₃ | H |
| s-C ₄ H ₉ | CH ₃ | H |

| A | B | D |
|---|------------------------|---|
| $t\text{-C}_4\text{H}_9$ | CH_3 | H |
| C_2H_5 | C_2H_5 | H |
| C_3H_7 | C_3H_7 | H |
|  | CH_3 | H |
|  | CH_3 | H |
|  | CH_3 | H |
| $\text{-(CH}_2)_2\text{-}$ | | H |
| $\text{-(CH}_2)_4\text{-}$ | | H |
| $\text{-(CH}_2)_5\text{-}$ | | H |
| $\text{-(CH}_2)_6\text{-}$ | | H |
| $\text{-(CH}_2)_7\text{-}$ | | H |
| $\text{-(CH}_2)_2\text{-O-(CH}_2)_2\text{-}$ | | H |
| $\text{-(CH}_2)_2\text{-S-(CH}_2)_2\text{-}$ | | H |
| $\text{-CH}_2\text{-CHCH}_3\text{-(CH}_2)_3\text{-}$ | | H |
| $\text{-(CH}_2)_2\text{-CHCH}_3\text{-(CH}_2)_2\text{-}$ | | H |
| $\text{-(CH}_2)_2\text{-CHC}_2\text{H}_5\text{-(CH}_2)_2\text{-}$ | | H |
| $\text{-(CH}_2)_2\text{-CHC}_3\text{H}_7\text{-(CH}_2)_2\text{-}$ | | H |
| $\text{-(CH}_2)_2\text{-CHi-C}_3\text{H}_7\text{-(CH}_2)_2\text{-}$ | | H |

| A | B | D |
|--|---|---|
| | $-(\text{CH}_2)_2-\text{CHOCH}_3-(\text{CH}_2)_2-$ | H |
| | $-(\text{CH}_2)_2-\text{CHOC}_2\text{H}_5-(\text{CH}_2)_2-$ | H |
| | $-(\text{CH}_2)_2-\text{CHOC}_3\text{H}_7-(\text{CH}_2)_2-$ | H |
| | $-(\text{CH}_2)_2-\text{CHi-OC}_3\text{H}_7-(\text{CH}_2)_2-$ | H |
| | $-(\text{CH}_2)_2-\text{C}(\text{CH}_3)_2-(\text{CH}_2)_2-$ | H |
| | $-\text{CH}_2-(\text{CHCH}_3)_2-(\text{CH}_2)_2-$ | H |
| $\begin{array}{c} -\text{CH}_2-\text{CH}-(\text{CH}_2)_2-\text{CH}- \\ \qquad \qquad \\ \text{CH}_2 \end{array}$ | | H |
| $\begin{array}{c} -\text{CH}_2-\text{CH}-\text{CH}-\text{CH}_2- \\ \qquad \qquad \\ (\text{CH}_2)_4 \end{array}$ | | H |
| $\begin{array}{c} -\text{CH}_2-\text{CH}-\text{CH}-(\text{CH}_2)_2- \\ \qquad \qquad \\ (\text{CH}_2)_3 \end{array}$ | | H |
|  | | H |
|  | | H |

| A | D | B |
|-----------------|--|---|
| | $-(CH_2)_3-$ | H |
| | $-(CH_2)_4-$ | H |
| | $-CH_2-CHCH_3-CH_2-$ | H |
| | $-CH_2-CH_2-CHCH_3-$ | H |
| | $-CH_2-CHCH_3-CHCH_3-$ | H |
| | $-CH_2-S-CH_2-$ | H |
| | $-CH_2-S-(CH_2)_2-$ | H |
| | $-(CH_2)_2-S-CH_2-$ | H |
| | $\begin{array}{c} \text{---CH}_2\text{---CH---CH---} \\ \quad \quad \quad \quad \quad \\ \quad \quad \quad \text{(CH}_2\text{)}_3 \end{array}$ | H |
| H | CH ₃ | H |
| H | C ₂ H ₅ | H |
| H | C ₃ H ₇ | H |
| H | i-C ₃ H ₇ | H |
| H |  | H |
| H |  | H |
| H |  | H |
| CH ₃ | CH ₃ | H |

| A | D | B |
|-------------------------------|---|---|
| CH ₃ | C ₂ H ₅ | H |
| CH ₃ | C ₃ H ₇ | H |
| CH ₃ | i-C ₃ H ₇ | H |
| CH ₃ |  | H |
| CH ₃ |  | H |
| CH ₃ |  | H |
| C ₂ H ₅ | CH ₃ | H |
| C ₂ H ₅ | C ₂ H ₅ | H |

Im einzelnen seien außer den bei den Herstellungsbeispielen genannten Verbindungen die folgenden Verbindungen der Formel (I-2-a) genannt:

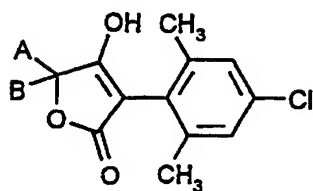

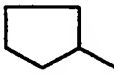
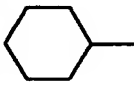
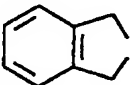
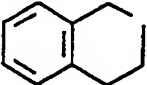


Tabelle 5

| A | B |
|---------------------------------|-----------------|
| CH ₃ | H |
| C ₂ H ₅ | H |
| C ₃ H ₇ | H |
| i-C ₃ H ₇ | H |
| C ₄ H ₉ | H |
| i-C ₄ H ₉ | H |
| s-C ₄ H ₉ | H |
| t-C ₄ H ₉ | H |
| CH ₃ | CH ₃ |
| C ₂ H ₅ | CH ₃ |
| C ₃ H ₇ | CH ₃ |
| i-C ₃ H ₇ | CH ₃ |
| C ₄ H ₉ | CH ₃ |
| i-C ₄ H ₉ | CH ₃ |
| s-C ₄ H ₉ | CH ₃ |

| A | B |
|---|------------------------|
| $t\text{-C}_4\text{H}_9$ | CH_3 |
| C_2H_5 | C_2H_5 |
| C_3H_7 | C_3H_7 |
|  | CH_3 |
|  | CH_3 |
|  | CH_3 |
| $\text{-(CH}_2)_2\text{-}$ | |
| $\text{-(CH}_2)_4\text{-}$ | |
| $\text{-(CH}_2)_5\text{-}$ | |
| $\text{-(CH}_2)_6\text{-}$ | |
| $\text{-(CH}_2)_7\text{-}$ | |
| $\text{-(CH}_2)_2\text{-O-(CH}_2)_2\text{-}$ | |
| $\text{-(CH}_2)_2\text{-S-(CH}_2)_2\text{-}$ | |
| $\text{-CH}_2\text{-CHCH}_3\text{-(CH}_2)_3\text{-}$ | |
| $\text{-(CH}_2)_2\text{-CHCH}_3\text{-(CH}_2)_2\text{-}$ | |
| $\text{-(CH}_2)_2\text{-CHC}_2\text{H}_5\text{-(CH}_2)_2\text{-}$ | |
| $\text{-(CH}_2)_2\text{-CHC}_3\text{H}_7\text{-(CH}_2)_2\text{-}$ | |
| $\text{-(CH}_2)_2\text{-CHi-C}_3\text{H}_7\text{-(CH}_2)_2\text{-}$ | |

| A | B |
|---|---|
| | $-(CH_2)_2-CHOCH_3-(CH_2)_2-$ |
| | $-(CH_2)_2-CHOC_2H_5-(CH_2)_2-$ |
| | $-(CH_2)_2-CHOC_3H_7-(CH_2)_2-$ |
| | $-(CH_2)_2-CH(OC_3H_7)-(CH_2)_2-$ |
| | $-(CH_2)_2-C(CH_3)_2-(CH_2)_2-$ |
| | $-CH_2-(CHCH_3)_2-(CH_2)_2-$ |
| | $ \begin{array}{c} -CH_2-CH-(CH_2)_2-CH- \\ \qquad \qquad \\ \qquad \qquad CH_2 \end{array} $ |
| | $ \begin{array}{c} -CH_2-CH-CH-CH_2- \\ \qquad \qquad \\ \qquad \qquad (CH_2)_4 \end{array} $ |
| | $ \begin{array}{c} -CH_2-CH-CH-(CH_2)_2- \\ \qquad \qquad \\ \qquad \qquad (CH_2)_3 \end{array} $ |
|  | |
|  | |

5

10

15

20

25

30

35

40

45

50

55

60

65

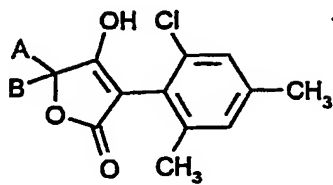

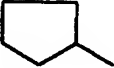
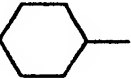


Tabelle 6

| A | B |
|---------------------------------|-----------------|
| CH ₃ | H |
| C ₂ H ₅ | H |
| C ₃ H ₇ | H |
| i-C ₃ H ₇ | H |
| C ₄ H ₉ | H |
| i-C ₄ H ₉ | H |
| s-C ₄ H ₉ | H |
| t-C ₄ H ₉ | H |
| CH ₃ | CH ₃ |
| C ₂ H ₅ | CH ₃ |
| C ₃ H ₇ | CH ₃ |
| i-C ₃ H ₇ | CH ₃ |
| C ₄ H ₉ | CH ₃ |
| i-C ₄ H ₉ | CH ₃ |
| s-C ₄ H ₉ | CH ₃ |

| A | B |
|---|------------------------|
| $t\text{-C}_4\text{H}_9$ | CH_3 |
| C_2H_5 | C_2H_5 |
| C_3H_7 | C_3H_7 |
|  | CH_3 |
|  | CH_3 |
|  | CH_3 |
| $\text{-(CH}_2)_2\text{-}$ | |
| $\text{-(CH}_2)_4\text{-}$ | |
| $\text{-(CH}_2)_5\text{-}$ | |
| $\text{-(CH}_2)_6\text{-}$ | |
| $\text{-(CH}_2)_7\text{-}$ | |
| $\text{-(CH}_2)_2\text{-O-(CH}_2)_2\text{-}$ | |
| $\text{-(CH}_2)_2\text{-S-(CH}_2)_2\text{-}$ | |
| $\text{-CH}_2\text{-CHCH}_3\text{-(CH}_2)_3\text{-}$ | |
| $\text{-(CH}_2)_2\text{-CHCH}_3\text{-(CH}_2)_2\text{-}$ | |
| $\text{-(CH}_2)_2\text{-CHC}_2\text{H}_5\text{-(CH}_2)_2\text{-}$ | |
| $\text{-(CH}_2)_2\text{-CHC}_3\text{H}_7\text{-(CH}_2)_2\text{-}$ | |
| $\text{-(CH}_2)_2\text{-CHi-C}_3\text{H}_7\text{-(CH}_2)_2\text{-}$ | |

5

10

15

20

25

30

35

40

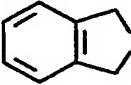
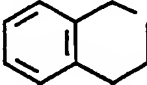
45

50

55

60

65

| A | B |
|---|---|
| | $-(\text{CH}_2)_2-\text{CHOCH}_3-(\text{CH}_2)_2-$ |
| | $-(\text{CH}_2)_2-\text{CHOC}_2\text{H}_5-(\text{CH}_2)_2-$ |
| | $-(\text{CH}_2)_2-\text{CHOC}_3\text{H}_7-(\text{CH}_2)_2-$ |
| | $-(\text{CH}_2)_2-\text{CHi-OC}_3\text{H}_7-(\text{CH}_2)_2-$ |
| | $-(\text{CH}_2)_2-\text{C}(\text{CH}_3)_2-(\text{CH}_2)_2-$ |
| | $-\text{CH}_2-(\text{CHCH}_3)_2-(\text{CH}_2)_2-$ |
| | $\begin{array}{c} -\text{CH}_2-\text{CH}-(\text{CH}_2)_2-\text{CH}- \\ \qquad \qquad \\ \text{CH}_2 \end{array}$ |
| | $\begin{array}{c} -\text{CH}_2-\text{CH} \qquad \qquad \text{CH}-\text{CH}_2- \\ \qquad \qquad \qquad \\ (\text{CH}_2)_4 \end{array}$ |
| | $\begin{array}{c} -\text{CH}_2-\text{CH} \qquad \qquad \text{CH}-(\text{CH}_2)_2- \\ \qquad \qquad \qquad \\ (\text{CH}_2)_3 \end{array}$ |
| |  |
| |  |

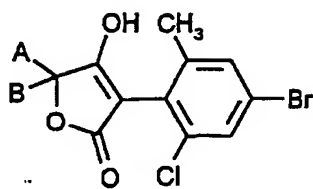

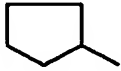
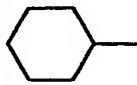
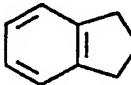
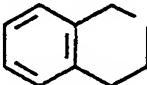


Tabelle 7

| A | B |
|---------------------------------|-----------------|
| CH ₃ | H |
| C ₂ H ₅ | H |
| C ₃ H ₇ | H |
| i-C ₃ H ₇ | H |
| C ₄ H ₉ | H |
| i-C ₄ H ₉ | H |
| s-C ₄ H ₉ | H |
| t-C ₄ H ₉ | H |
| CH ₃ | CH ₃ |
| C ₂ H ₅ | CH ₃ |
| C ₃ H ₇ | CH ₃ |
| i-C ₃ H ₇ | CH ₃ |
| C ₄ H ₉ | CH ₃ |
| i-C ₄ H ₉ | CH ₃ |
| s-C ₄ H ₉ | CH ₃ |

| A | B |
|---|------------------------|
| $t\text{-C}_4\text{H}_9$ | CH_3 |
| C_2H_5 | C_2H_5 |
| C_3H_7 | C_3H_7 |
|  | CH_3 |
|  | CH_3 |
|  | CH_3 |
| $\text{-(CH}_2\text{)}_2\text{-}$ | |
| $\text{-(CH}_2\text{)}_4\text{-}$ | |
| $\text{-(CH}_2\text{)}_5\text{-}$ | |
| $\text{-(CH}_2\text{)}_6\text{-}$ | |
| $\text{-(CH}_2\text{)}_7\text{-}$ | |
| $\text{-(CH}_2\text{)}_2\text{-O-(CH}_2\text{)}_2\text{-}$ | |
| $\text{-(CH}_2\text{)}_2\text{-S-(CH}_2\text{)}_2\text{-}$ | |
| $\text{-CH}_2\text{-CHCH}_3\text{-(CH}_2\text{)}_3\text{-}$ | |
| $\text{-(CH}_2\text{)}_2\text{-CHCH}_3\text{-(CH}_2\text{)}_2\text{-}$ | |
| $\text{-(CH}_2\text{)}_2\text{-CHC}_2\text{H}_5\text{-(CH}_2\text{)}_2\text{-}$ | |
| $\text{-(CH}_2\text{)}_2\text{-CHC}_3\text{H}_7\text{-(CH}_2\text{)}_2\text{-}$ | |
| $\text{-(CH}_2\text{)}_2\text{-CHi-C}_3\text{H}_7\text{-(CH}_2\text{)}_2\text{-}$ | |

| A | B |
|---|---|
| | $-(CH_2)_2-CHOCH_3-(CH_2)_2-$ |
| | $-(CH_2)_2-CHOC_2H_5-(CH_2)_2-$ |
| | $-(CH_2)_2-CHOC_3H_7-(CH_2)_2-$ |
| | $-(CH_2)_2-CHi-OC_3H_7-(CH_2)_2-$ |
| | $-(CH_2)_2-C(CH_3)_2-(CH_2)_2-$ |
| | $-CH_2-(CHCH_3)_2-(CH_2)_2-$ |
| | $ \begin{array}{c} -CH_2-CH-(CH_2)_2-CH- \\ \qquad \qquad \\ \qquad \qquad CH_2 \end{array} $ |
| | $ \begin{array}{c} -CH_2-CH-CH-CH_2- \\ \qquad \qquad \\ \qquad \qquad (CH_2)_4 \end{array} $ |
| | $ \begin{array}{c} -CH_2-CH-CH-(CH_2)_2- \\ \qquad \qquad \\ \qquad \qquad (CH_2)_3 \end{array} $ |
| |  |
| |  |

5

10

15

20

25

30

35

40

45

50

55

60

65

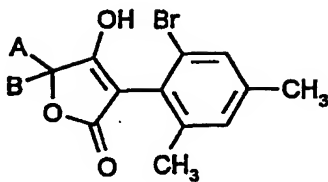

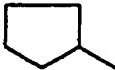
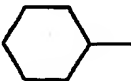


Tabelle 8

| A | B |
|---------------------------------|-----------------|
| CH ₃ | H |
| C ₂ H ₅ | H |
| C ₃ H ₇ | H |
| i-C ₃ H ₇ | H |
| C ₄ H ₉ | H |
| i-C ₄ H ₉ | H |
| s-C ₄ H ₉ | H |
| t-C ₄ H ₉ | H |
| CH ₃ | CH ₃ |
| C ₂ H ₅ | CH ₃ |
| C ₃ H ₇ | CH ₃ |
| i-C ₃ H ₇ | CH ₃ |
| C ₄ H ₉ | CH ₃ |
| i-C ₄ H ₉ | CH ₃ |
| s-C ₄ H ₉ | CH ₃ |

| A | B |
|---|------------------------|
| $t\text{-C}_4\text{H}_9$ | CH_3 |
| C_2H_5 | C_2H_5 |
| C_3H_7 | C_3H_7 |
|  | CH_3 |
|  | CH_3 |
|  | CH_3 |
| $\text{-(CH}_2\text{)}_2\text{-}$ | |
| $\text{-(CH}_2\text{)}_4\text{-}$ | |
| $\text{-(CH}_2\text{)}_5\text{-}$ | |
| $\text{-(CH}_2\text{)}_6\text{-}$ | |
| $\text{-(CH}_2\text{)}_7\text{-}$ | |
| $\text{-(CH}_2\text{)}_2\text{-O-(CH}_2\text{)}_2\text{-}$ | |
| $\text{-(CH}_2\text{)}_2\text{-S-(CH}_2\text{)}_2\text{-}$ | |
| $\text{-CH}_2\text{-CHCH}_3\text{-(CH}_2\text{)}_3\text{-}$ | |
| $\text{-(CH}_2\text{)}_2\text{-CHCH}_3\text{-(CH}_2\text{)}_2\text{-}$ | |
| $\text{-(CH}_2\text{)}_2\text{-CHC}_2\text{H}_5\text{-(CH}_2\text{)}_2\text{-}$ | |
| $\text{-(CH}_2\text{)}_2\text{-CHC}_3\text{H}_7\text{-(CH}_2\text{)}_2\text{-}$ | |
| $\text{-(CH}_2\text{)}_2\text{-CHi-C}_3\text{H}_7\text{-(CH}_2\text{)}_2\text{-}$ | |

5

10

15

20

25

30

35

40

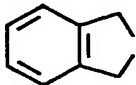
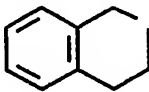
45

50

55

60

65

| A | B |
|---|---|
| | $-(CH_2)_2-CHOCH_3-(CH_2)_2-$ |
| | $-(CH_2)_2-CHOC_2H_5-(CH_2)_2-$ |
| | $-(CH_2)_2-CHOC_3H_7-(CH_2)_2-$ |
| | $-(CH_2)_2-CH-OC_3H_7-(CH_2)_2-$ |
| | $-(CH_2)_2-C(CH_3)_2-(CH_2)_2-$ |
| | $-CH_2-(CHCH_3)_2-(CH_2)_2-$ |
| | $\begin{array}{c} -CH_2-CH-(CH_2)_2-CH- \\ \qquad \qquad \\ \qquad \qquad CH_2 \end{array}$ |
| | $\begin{array}{c} -CH_2-CH-CH-CH_2- \\ \qquad \qquad \\ \qquad \qquad (CH_2)_4 \end{array}$ |
| | $\begin{array}{c} -CH_2-CH-CH-(CH_2)_2- \\ \qquad \qquad \\ \qquad \qquad (CH_2)_3 \end{array}$ |
| |  |
| |  |

Im einzelnen seien außer den bei den Herstellungsbeispielen genannten Verbindungen die folgenden Verbindungen der Formel (1-3-a) genannt:

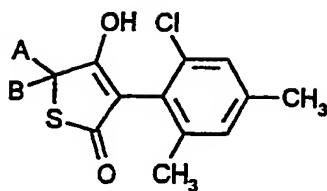

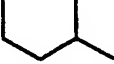
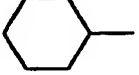


Tabelle 9

| A | B |
|---------------------------------|-----------------|
| CH ₃ | H |
| C ₂ H ₅ | H |
| C ₃ H ₇ | H |
| i-C ₃ H ₇ | H |
| C ₄ H ₉ | H |
| i-C ₄ H ₉ | H |
| s-C ₄ H ₉ | H |
| t-C ₄ H ₉ | H |
| CH ₃ | CH ₃ |
| C ₂ H ₅ | CH ₃ |
| C ₃ H ₇ | CH ₃ |
| i-C ₃ H ₇ | CH ₃ |
| C ₄ H ₉ | CH ₃ |
| i-C ₄ H ₉ | CH ₃ |
| s-C ₄ H ₉ | CH ₃ |

| A | B |
|---|------------------------|
| $t\text{-C}_4\text{H}_9$ | CH_3 |
| C_2H_5 | C_2H_5 |
| C_3H_7 | C_3H_7 |
|  | CH_3 |
|  | CH_3 |
|  | CH_3 |
| $\text{-(CH}_2\text{)}_2\text{-}$ | |
| $\text{-(CH}_2\text{)}_4\text{-}$ | |
| $\text{-(CH}_2\text{)}_5\text{-}$ | |
| $\text{-(CH}_2\text{)}_6\text{-}$ | |
| $\text{-(CH}_2\text{)}_7\text{-}$ | |
| $\text{-(CH}_2\text{)}_2\text{-O-(CH}_2\text{)}_2\text{-}$ | |
| $\text{-(CH}_2\text{)}_2\text{-S-(CH}_2\text{)}_2\text{-}$ | |
| $\text{-CH}_2\text{-CHCH}_3\text{-(CH}_2\text{)}_3\text{-}$ | |
| $\text{-(CH}_2\text{)}_2\text{-CHCH}_3\text{-(CH}_2\text{)}_2\text{-}$ | |
| $\text{-(CH}_2\text{)}_2\text{-CHC}_2\text{H}_5\text{-(CH}_2\text{)}_2\text{-}$ | |
| $\text{-(CH}_2\text{)}_2\text{-CHC}_3\text{H}_7\text{-(CH}_2\text{)}_2\text{-}$ | |
| $\text{-(CH}_2\text{)}_2\text{-CHi-C}_3\text{H}_7\text{-(CH}_2\text{)}_2\text{-}$ | |
| $\text{-(CH}_2\text{)}_2\text{-CHOCH}_3\text{-(CH}_2\text{)}_2\text{-}$ | |
| $\text{-(CH}_2\text{)}_2\text{-CHOC}_2\text{H}_5\text{-(CH}_2\text{)}_2\text{-}$ | |

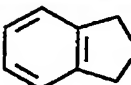
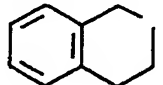
| A | B |
|---|---|
| | $-(CH_2)_2-CHOC_3H_7-(CH_2)_2-$ |
| | $-(CH_2)_2-CHi-OC_3H_7-(CH_2)_2-$ |
| | $-(CH_2)_2-C(CH_3)_2-(CH_2)_2-$ |
| | $-CH_2-(CHCH_3)_2-(CH_2)_2-$ |
| | $\begin{array}{c} -CH_2-CH-(CH_2)_2-CH- \\ \qquad \qquad \\ \text{---} CH_2 \text{---} \end{array}$ |
| | $\begin{array}{c} -CH_2-CH-CH-CH_2- \\ \qquad \qquad \\ \text{---} (CH_2)_4 \text{---} \end{array}$ |
| | $\begin{array}{c} -CH_2-CH-CH-(CH_2)_2- \\ \qquad \qquad \\ \text{---} (CH_2)_3 \text{---} \end{array}$ |
| |  |
| |  |

Tabelle 10

A, B wie in Tabelle 9 angegeben
 $X = CH_3$; $Y = Cl$; $Z = CH_3$

Tabelle 11

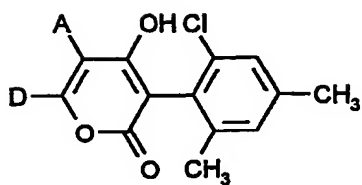
A, B wie in Tabelle 9 angegeben
 $X = CH_3$; $Y = CH_3$; $Z = Br$

Tabelle 12

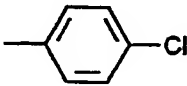
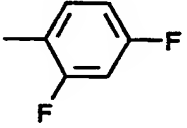
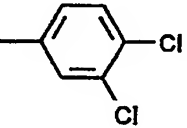
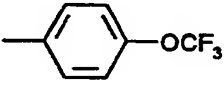

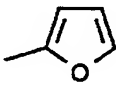
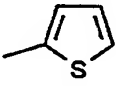
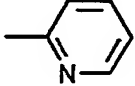
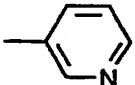
A, B wie in Tabelle 9 angegeben
 $X = CH_3$; $Y = Br$; $Z = CH_3$

Im einzelnen seien außer den bei den Herstellungsbeispielen genannten Verbindungen die folgenden Verbindungen der Formel (I-5-a) genannt:

Tabelle 13



| A | D |
|-----------------|---|
| H | CH ₃ |
| H | C(CH ₃) ₃ |
| H | C(CH ₃) ₂ CH ₂ Cl |
| CH ₃ | CH ₃ |
| CH ₃ | CH ₂ CHCH ₃ CH ₂ CH ₃ |
| H | CH=C(CH ₃) ₂ |
| CH ₃ | |

| A | D |
|--|--|
| CH_3 |  |
| CH_3 |  |
| CH_3 |  |
| CH_3 |  |
|  | CH_3 |
| H |  |
| CH_3 |  |
| CH_3 |  |
| CH_3 |  |

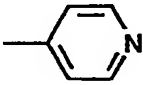
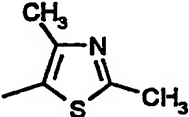
| A | D |
|--|--|
| CH ₃ |  |
| H |  |
| CH ₃ | C ₅ H ₉ |
| CH ₃ | C ₃ H ₅ |
| H | C ₃ H ₄ Cl |
| (CH ₂) ₃ | |
| (CH ₂) ₄ | |
| C(CH ₃) ₂ OC(CH ₃) ₂ | |

Tabelle 14

A und D wie in Tabelle 13 angegeben
 X = CH₃; Y = Cl; Z = CH₃

Tabelle 15

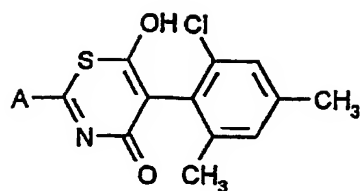
A und D wie in Tabelle 13 angegeben
 X = CH₃; Y = CH₃; Z = Br

Tabelle 16

A und D wie in Tabelle 13 angegeben
 X = CH₃; Y = Br; Z = CH₃

Im einzelnen seien außer den bei den Herstellungsbeispielen genannten Verbindungen die folgenden Verbindungen der Formel (I-6-a) genannt:

Tabelle 17



| |
|-----------------------------------|
| A |
| CH ₃ |
| CH(CH ₃) ₂ |
| |
| |
| |
| |

Tabelle 18

A wie in Tabelle 17 angegeben
 X = CH₃; Y = Cl; Z = CH₃

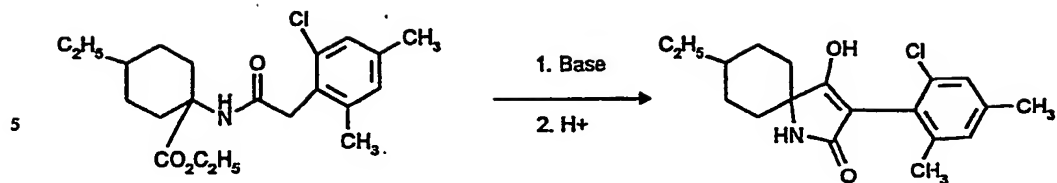
Tabelle 19

A wie in Tabelle 17 angegeben
 X = CH₃; Y = CH₃; Z = Br

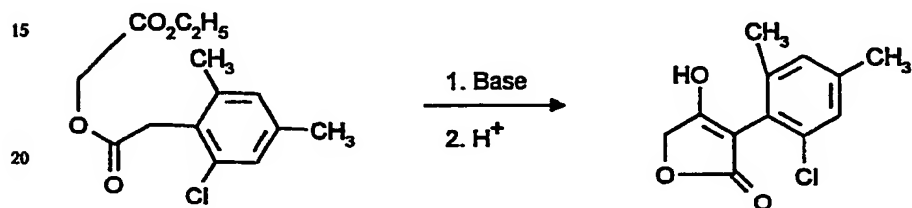
Tabelle 20

A wie in Tabelle 17 angegeben
 X = CH₃; Y = Br; Z = CH₃

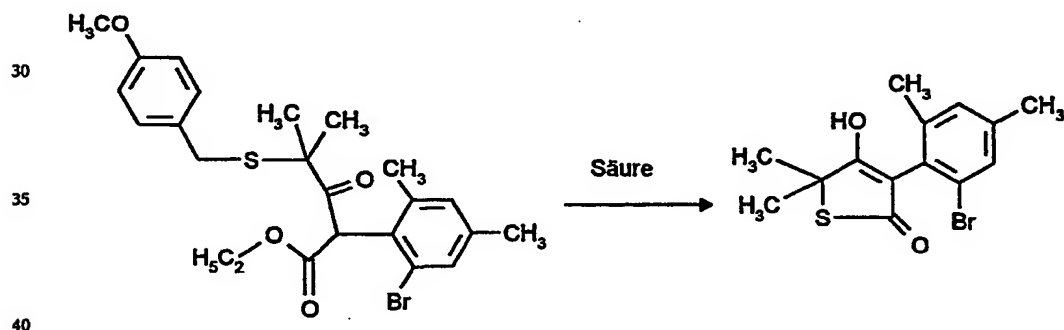
Verwendet man gemäß Verfahren (A) N-[(2-Chlor-4,6-dimethyl)-phenylacetyl]-1-amino-4-ethyl-cyclohexan-carbonsäureethylester als Ausgangsstoff, so kann der Verlauf des erfindungsgemäßen Verfahrens durch folgendes Reaktionsschema wiedergegeben werden:



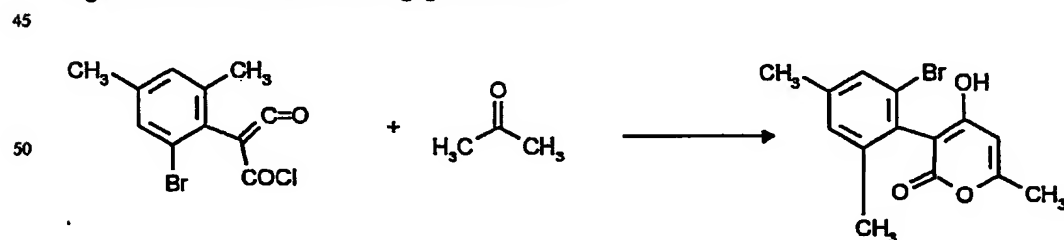
10 Verwendet man gemäß Verfahren (B) O-[(2-Chlor-4,6-dimethyl)-phenylacetyl]-hydroxyessigsäureethylester, so kann der Verlauf des erfindungsgemäßen Verfahrens durch folgendes Reaktionsschema wiedergegeben werden:



25 Verwendet man gemäß Verfahren (C) 2-[(2-Brom-4,6-dimethyl)-phenyl]-4-(4-methoxy)-benzylmercapto-4-methyl-3-oxo-valeriansäure-ethylester, so kann der Verlauf des erfindungsgemäßen Verfahrens durch folgendes Reaktionsschema wiedergegeben werden:



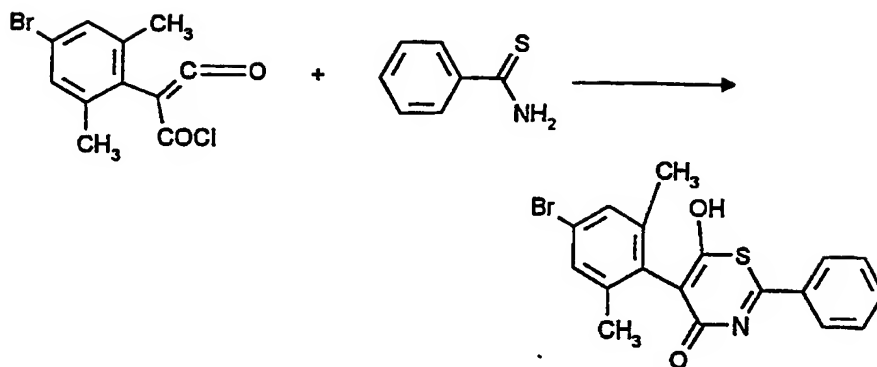
40 Verwendet man beispielsweise gemäß Verfahren (E) (Chlorcarbonyl)-2-[(2-brom-4,6-dimethyl)-phenyl]-keten und Aceton als Ausgangsverbindungen, so kann der Verlauf des erfindungsgemäßen Verfahrens durch das folgende Reaktionsschema wiedergegeben werden:



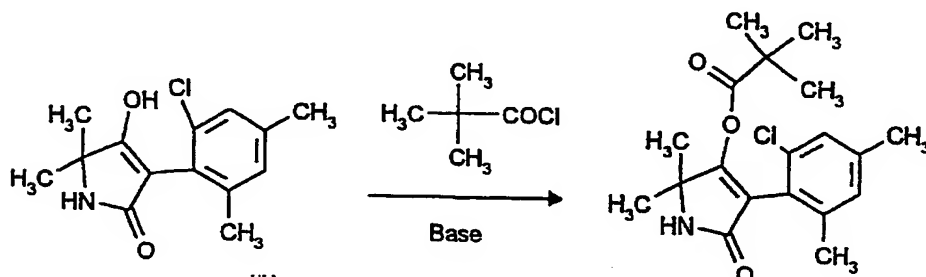
55 Verwendet man beispielsweise gemäß Verfahren (F) (Chlorcarbonyl)-2-[(4-brom-2,6-dimethyl)-phenyl]-keten und Thiobenzamid als Ausgangsverbindungen, so kann der Verlauf des erfindungsgemäßen Verfahrens durch das folgende Reaktionsschema wiedergegeben werden:

60

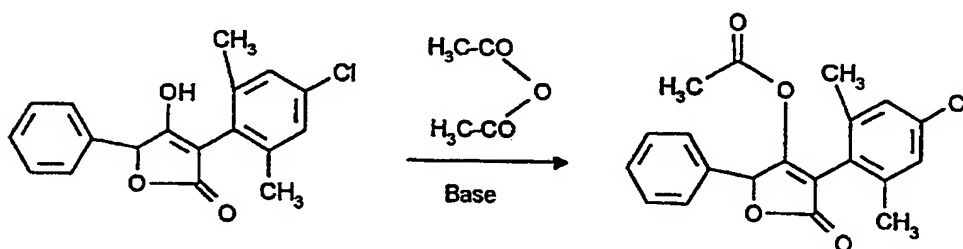
65



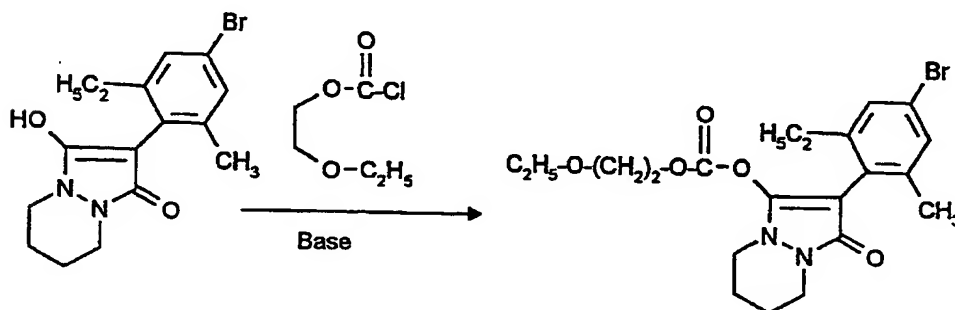
Verwendet man gemäß Verfahren (Ga) 3-[(2-Chlor-4,6-dimethyl)-phenyl]-5,5-dimethyl-pyrrolidin-2,4-dion und Pivaloylchlorid als Ausgangsstoffe, so kann der Verlauf des erfindungsgemäßen Verfahrens durch folgendes Reaktionsschema wiedergegeben werden:



Verwendet man gemäß Verfahren (G) (Variante β) 3-[(4-Chlor-2,6-dimethyl)-phenyl]-4-hydroxy-5-phenyl- Δ^3 -dihydrofuran-2-on und Acetanhydrid als Ausgangsverbindungen, so kann der Verlauf des erfindungsgemäßen Verfahrens durch folgendes Reaktionsschema wiedergegeben werden:

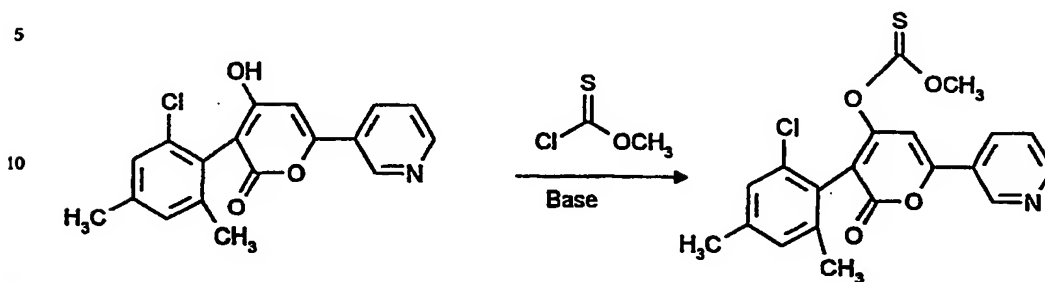


Verwendet man gemäß Verfahren (H) 8-[(4-Brom-2-ethyl-6-methyl)-phenyl]-1,6-diaza-bicyclo-(4,3,0^{1,6})-nan-7,9-dion und Chlorameisensäureethoxyethylester als Ausgangsverbindungen, so kann der Verlauf des erfindungsgemäßen Verfahrens durch folgendes Reaktionsschema wiedergegeben werden:

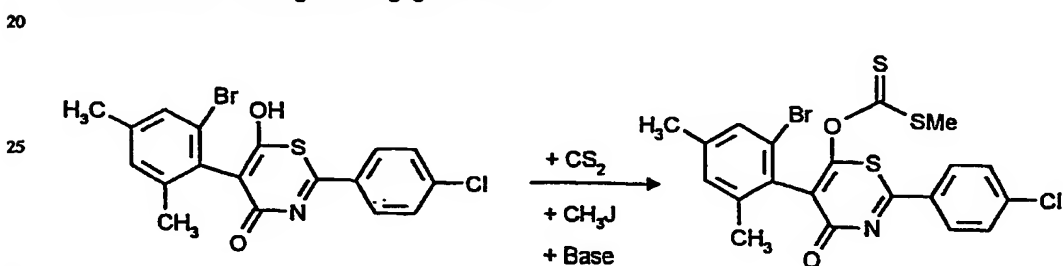


Verwendet man gemäß Verfahren (I), (Variante α) 3-[(2-Chlor-4,6-dimethyl)-phenyl]-4-hydroxy-6-(3-pyri-

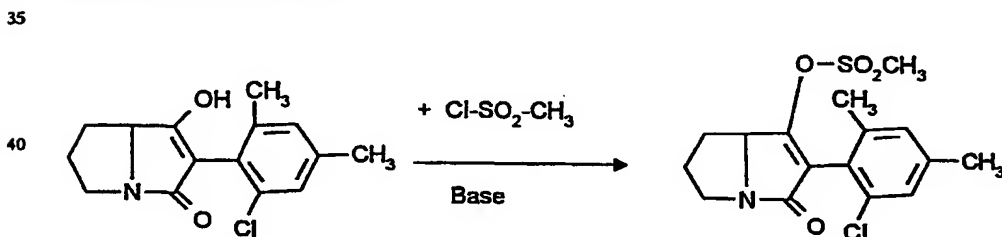
pyron und Chlormonothioameisensäuremethylester als Ausgangsprodukte, so kann der Reaktionsverlauf folgendermaßen wiedergegeben werden:



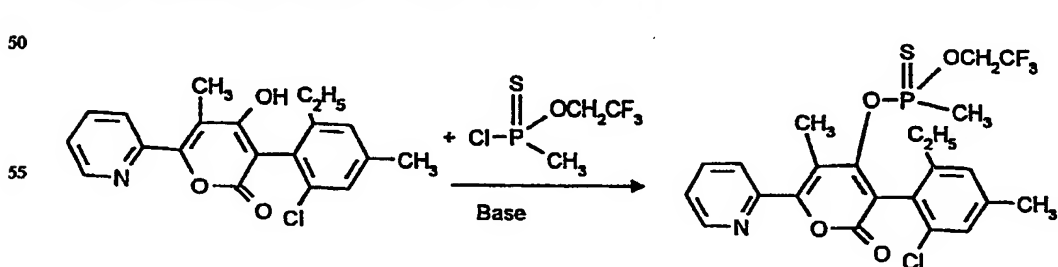
Verwendet man gemäß Verfahren (1), (Variante β) 5-[(2-Brom-4-methyl-6-methyl)-phenyl]-6-hydroxy-2-(4-chlorphenyl)-thiazin-4-on, Schwefelkohlenstoff und Methyljodid als Ausgangskomponenten, so kann der Reaktionsverlauf wie folgt wiedergegeben werden:



Verwendet man gemäß Verfahren (J) 2-[(2-Chlor-4,6-dimethyl)-phenyl]-1,5-trimethylen-pyrrolidin-2,4-dion und Methansulfonsäurechlorid als Ausgangsprodukt, so kann der Reaktionsverlauf durch folgendes Reaktionsschema wiedergegeben werden:

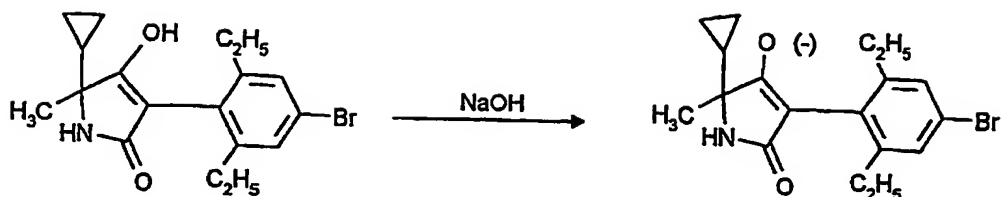


Verwendet man gemäß Verfahren (K) 2-[(2-Chlor-6-ethyl-4-methyl)-phenyl]-4-hydroxy-5-methyl-6-(2-pyridyl)-pyron und Methanthio-phosphonsäurechlorid-(2,2,2-trifluorethylester) als Ausgangsprodukte, so kann der Reaktionsverlauf durch folgendes Reaktionsschema wiedergegeben werden:

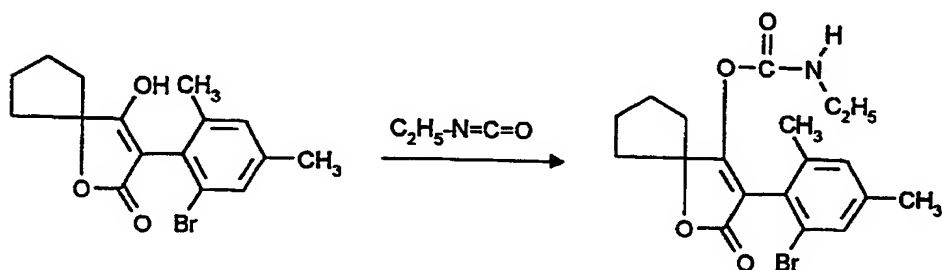


Verwendet man gemäß Verfahren (L) 3-[(4-Brom-2,6-diethyl)-phenyl]-5-cyclopropyl-5-methyl-pyrrolidin-2,4-dion und NaOH als Komponenten, so kann der Verlauf des erfindungsgemäßen Verfahrens durch folgendes Reaktionsschema wiedergegeben werden:

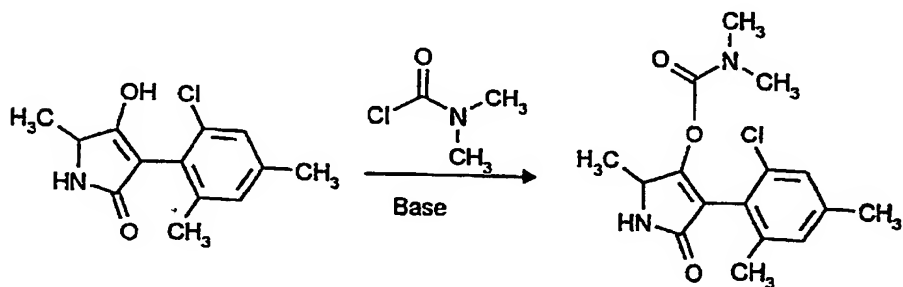
Na(+)



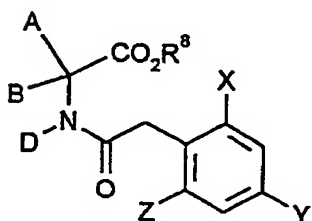
Verwendet man gemäß Verfahren (M) (Variante α) 3-[(2-Brom-4,6-dimethyl)-phenyl]-4-hydroxy-5,5-tetramethylen-Δ³-dihydro-furan-2-on und Ethylisocyanat als Ausgangsprodukte, so kann der Reaktionsverlauf durch folgendes Reaktionsschema wiedergegeben werden:



Verwendet man gemäß Verfahren (M) (Variante β) 3-[(2-Chlor-4,6-dimethyl)-phenyl]-5-methyl-pyrrolidin-2,4-dion und Dimethylcarbamidsäurechlorid als Ausgangsprodukte, so kann der Reaktionsverlauf durch folgendes Schema wiedergegeben werden:

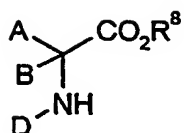


Die beim erfindungsgemäßen Verfahren (A) als Ausgangsstoffe benötigten Verbindungen der Formel (II)



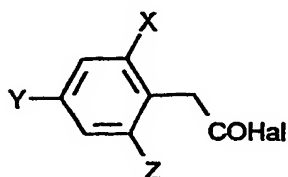
in welcher
A, B, D, X, Y, Z und R⁸ die oben angegebene Bedeutungen haben,
sind neu.

Man erhält die Acylaminosäureester der Formel (II) beispielsweise, wenn man Aminosäurederivate der Formel (XXI)



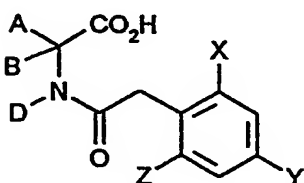
(XXI)

in welcher

A, B, R⁸ und D die oben angegebenen Bedeutungen haben,
mit substituierten Phenyllessigsäurehalogeniden der Formel (XXII)

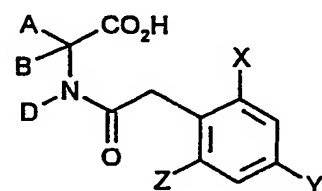
(XXII)

in welcher

X, Y und Z die oben angegebenen Bedeutungen haben und
Hal für Chlor oder Brom steht,
acyliert (Chem. Reviews 52, 237—416 (1953); Bhattacharya, Indian J. Chem. 6, 341—5, 1968)
oder wenn man Acylaminosäuren der Formel (XXIII)

(XXIII)

in welcher

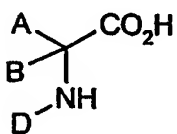
A, B, D, X, Y und Z die oben angegebenen Bedeutungen haben,
verestert (Chem. Ind. (London) 1568 (1968)).
Die Verbindungen der Formel (XXIII)

(XXIII)

in welcher

A, B, D, X, Y und Z die oben angegebenen Bedeutungen haben,
sind neu.

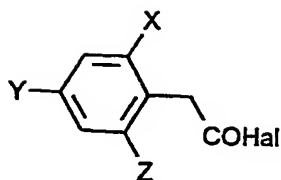
Man erhält die Verbindungen der Formel (XXIII), wenn man Aminosäuren der Formel (XXIV)



(XXIV)

in welcher

A, B und D die oben angegebenen Bedeutungen haben,
mit substituierten Phenyllessigsäurehalogeniden der Formel (XXII)



(XXII)

5

in welcher

10

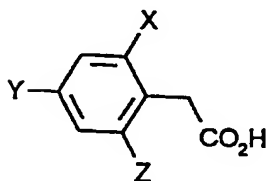
X, Y und Z die oben angegebenen Bedeutungen haben und

Hal für Chlor oder Brom steht,

nach Schotten-Baumann acyliert (Organikum, VEB Deutscher Verlag der Wissenschaften, Berlin 1977, S. 505).

Die Verbindungen der Formel (XXII) sind neu.

Man erhält die Verbindungen der Formel (XXII) beispielsweise, indem man substituierte Phenylessigsäuren 15 der Formel (XXV)



(XXV)

20

25

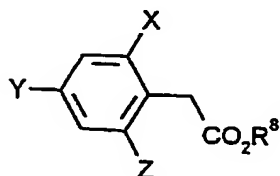
in welcher

X, Y und Z die oben angegebene Bedeutung haben,

mit Halogenierungsmitteln (z. B. Thionylchlorid, Thionylbromid, Oxalylchlorid, Phosgen, Phosphortrichlorid, Phosphortribromid oder Phosphorpentachlorid) gegebenenfalls in Gegenwart eines Verdünnungsmittels (z. B. 30 gegebenenfalls chlorierten aliphatischen oder aromatischen Kohlenwasserstoffen wie Toluol oder Methylchlorid) bei Temperaturen von -20°C bis 150°C , bevorzugt von -10°C bis 100°C , umgesetzt.

Die Verbindungen der Formel (XXV) sind neu.

Man erhält die Verbindungen der Formel (XXV) beispielsweise, indem man substituierte Phenylessigsäureester 35 der Formel (XXVI)



(XXVI)

40

45

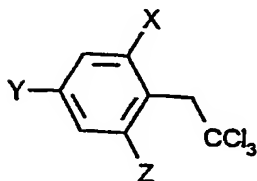
in welcher

X, Y, Z und R^8 die oben angegebene Bedeutung haben,in Gegenwart einer Säure (z. B. einer anorganischen Säure wie Chlorwasserstoffsäure) oder einer Base (z. B. eines Alkalihydroxids wie Natrium- oder Kaliumhydroxid) und gegebenenfalls eines Verdünnungsmittels (z. B. eines wäßrigen Alkohols wie Methanol oder Ethanol) bei Temperaturen zwischen 0°C und 150°C , bevorzugt 50 zwischen 20°C und 100°C , hydrolysiert.

Die Verbindungen der Formel (XXVI) sind neu.

Man erhält die Verbindungen der Formel (XXVI) beispielsweise, indem man substituierte 1,1,1-Trichlor-2-phenylethane der Formel (XXVII)

55



(XXVII)

60

in welcher

65

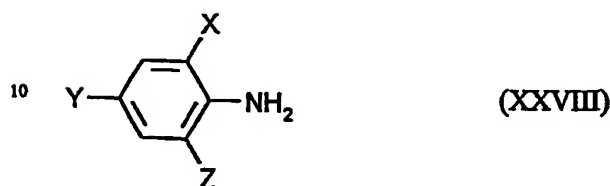
X, Y und Z die oben angegebene Bedeutung haben,

zunächst mit Alkoholaten (z. B. Alkalimetallalkoholaten wie Natriummethylat oder Natriumethylat) in Gegenwart eines Verdünnungsmittels (z. B. dem vom Alkoholat abgeleiteten Alkohol) bei Temperaturen zwischen 0°C

und 150°C, bevorzugt zwischen 20°C und 120°C, und anschließend mit einer Säure (bevorzugt eine anorganische Säure wie z. B. Schwefelsäure) bei Temperaturen zwischen -20°C und 150°C, bevorzugt 0°C und 100°C, umgesetzt (vgl. DE-33 14 249).

Die Verbindungen der Formel (XXVII) sind neu.

5 Man erhält die Verbindungen der Formel (XXVII) beispielsweise, wenn man Aniline der Formel (XXVIII)



15 in welcher
X, Y und Z die oben angegebene Bedeutung haben,
in Gegenwart eines Alkylnitrits der Formel (XXIX)

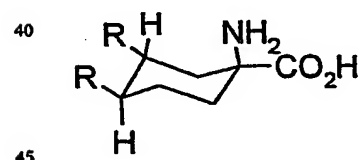
20 $R^{21}-ONO$ (XXIX)

in welcher
 R^{21} für Alkyl, bevorzugt C_1-C_6 -Alkyl steht,
in Gegenwart von Kupfer(II)-chlorid und gegebenenfalls in Gegenwart eines Verdünnungsmittels (z. B. eines
25 aliphatischen Nitrils wie Acetonitril) bei einer Temperatur von -20°C bis 80°C, bevorzugt 0°C bis 60°C, mit
Vinylidenchlorid ($CH_2=CCl_2$) umgesetzt (vgl. J. Org. Chem. 53 (1988), 3637).

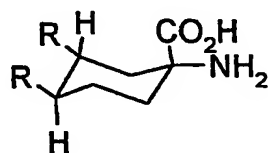
Die Verbindungen der Formel (XXVIII) und (XXIX) sind bekannte Verbindungen der Organischen Chemie.
Kupfer(II)-chlorid und Vinylidenchlorid sind lange bekannt und käuflich.

Die Verbindungen der Formel (XXI) und (XXIV) sind teilweise bekannt und/oder lassen sich nach bekannten
30 Verfahren darstellen (siehe z. B. Compagnon, Miocque Ann. Chim. (Paris) [14] 5, S. 11-22, 23-27 (1970)).

Die substituierten cyclischen Aminocarbonsäuren der Formel (XXIVa), in der A und B einen Ring bilden, sind
im allgemeinen nach der Bucherer-Bergs-Synthese oder nach der Strecker-Synthese erhältlich und fallen dabei
jeweils in unterschiedlichen Isomerenformen an. So erhält man nach den Bedingungen der Bucherer-Bergs-Syn-
these vorwiegend die Isomeren (im folgenden der Einfachheit halber als β bezeichnet), in welchen die Reste R
35 und die Carboxylgruppe äquatorial stehen, während nach den Bedingungen der Strecker-Synthese vorwiegend
die Isomeren (im folgenden der Einfachheit halber als α bezeichnet) anfallen, bei denen die Aminogruppe und die
Reste R äquatorial stehen.



45



Bucherer-Bergs-Synthese

50 (β -Isomeres)

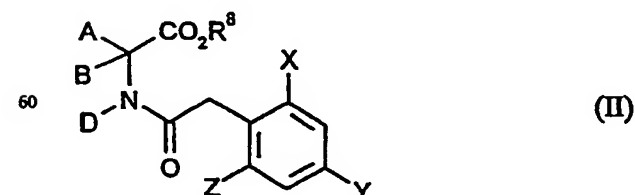
Strecker-Synthese

(α -Isomeres)

(L. Munday, J. Chem. Soc. 4372 (1961); J.T. Eward, C. Jitrangeri, Can. J. Chem. 53, 3339 (1975).

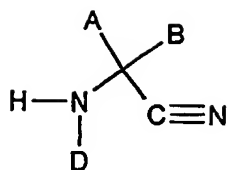
Weiterhin lassen sich die bei dem obigen Verfahren (A) verwendeten Ausgangsstoffe der Formel (II)

55



65

in welcher
A, B, D, X, Y, Z und R^8 die oben angegebenen Bedeutungen haben,
herstellen, wenn man Aminonitrile der Formel (XXX)

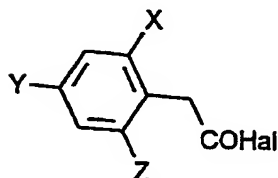


(XXX)

5

in welcher
A, B und D die oben angegebenen Bedeutungen haben,
mit substituierten Phenyllessigsäurehalogeniden der Formel (XXII)

10



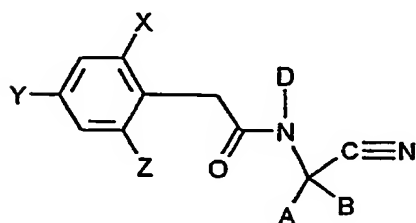
(XXII)

15

20

in welcher
X, Y, Z und Hal die oben angegebenen Bedeutungen haben,
zu Verbindungen der Formel (XXXI)

25



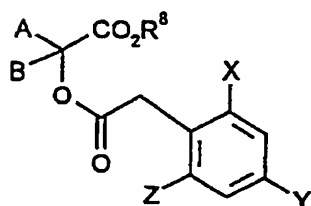
(XXXI)

30

35

in welcher
A, B, D, X, Y und Z die oben angegebenen Bedeutungen haben,
umsetzt,
und diese anschließend einer sauren Alkoholyse unterwirft.
Die Verbindungen der Formel (XXXI) sind ebenfalls neu.
Die bei dem erfindungsgemäßen Verfahren (B) als Ausgangsstoffe benötigten Verbindungen der Formel (III)

40



(III)

45

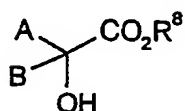
50

in welcher
A, B, X, Y, Z und R⁸ wie oben angegebenen Bedeutungen haben,
sind neu.

55

Sie lassen sich nach im Prinzip bekannten Methoden in einfacher Weise herstellen.
Man erhält die Verbindungen der Formel (III) beispielsweise, wenn man 2-Hydroxycarbonsäureester der Formel (XXXII)

60

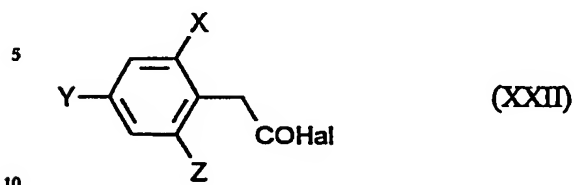


(XXXII)

65

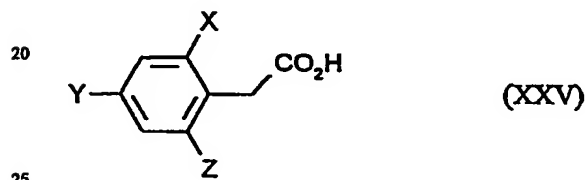
in welcher
A, B und R⁸ die oben angegebenen Bedeutungen haben,

mit substituierten Phenyllessigsäurehalogeniden der Formel (XXII)

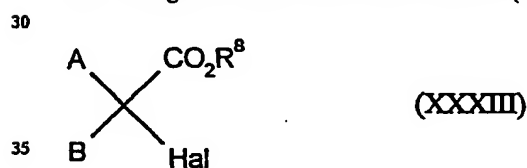


in welcher
X, Y, Z und Hal die oben angegebenen Bedeutungen haben,
acyliert (Chem. Reviews 52, 237—416 (1953)).

15 Weiterhin erhält man Verbindungen der Formel (III), wenn man
substituierte Phenyllessigsäuren der Formel (XXV)



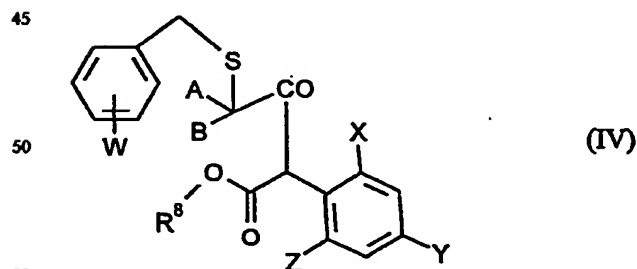
in welcher
X, Y und Z die oben angegebenen Bedeutungen haben,
mit α -Halogencarbonsäureestern der Formel (XXXIII)



in welcher
A, B und R^8 die oben angegebenen Bedeutungen haben und
Hal für Chlor oder Brom steht,
alkyliert.

Die Verbindungen der Formel (XXXIII) sind käuflich.

Die bei dem obigen Verfahren (C) als Ausgangsstoffe benötigten Verbindungen der Formel (IV)

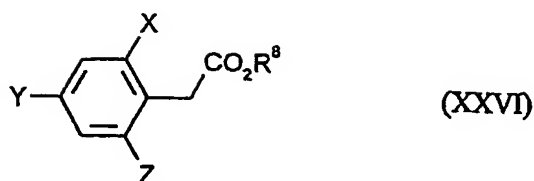


in welcher
A, B, W, X, Y, Z und R^8 die oben angegebenen Bedeutungen haben,
sind neu.

60 Sie lassen sich nach im Prinzip bekannten Methoden herstellen.

Man erhält die Verbindungen der Formel (IV) beispielsweise, wenn man substituierte Phenyllessigsäureester
der Formel (XXVI)

65

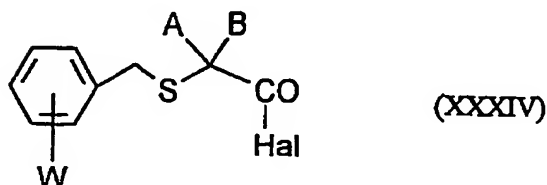


5

in welcher

X, Y, R⁸ und Z die oben angegebenen Bedeutungen haben,
mit 2-Benzylthio-carbonsäurehalogeniden der Formel (XXXIV)

10



15

20

in welcher

A, B und W die oben angegebenen Bedeutungen haben und

Hal für Halogen (insbesondere Chlor oder Brom) steht,

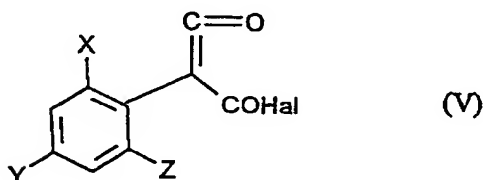
in Gegenwart von starken Basen acyliert (siehe z. B. M.S. Chambers, E.J. Thomas, D.J. Williams, J. Chem. Soc. Chem. Commun., (1987), 1228).

25

Die Benzylthio-carbonsäurehalogenide der Formel (XXXIV) sind teilweise bekannt und/oder lassen sich nach bekannten Verfahren herstellen (J. Antibiotics (1983), 26, 1589).

Die beim Verfahren (E) als Ausgangsstoffe benötigten Halogencarbonylketene der Formel (V) sind neu. Sie lassen sich nach im Prinzip bekannten Methoden in einfacher Weise herstellen (vgl. beispielsweise Org. Prep. Proced Int., 7, (4), 155—158, 1975 und DE 19 45 703). Man erhält die Verbindungen der Formel (V)

30



35

40

in welcher

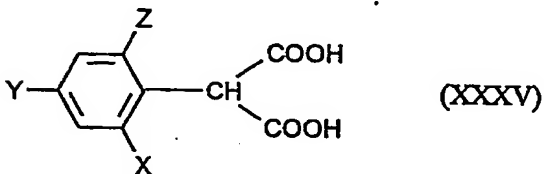
X, Y und Z die oben angegebenen Bedeutungen haben und

Hal für Chlor oder Brom steht,

wenn man

substituierte Phenylmalonsäuren der Formel (XXXV)

45



50

55

in welcher

X, Y und Z die oben angegebenen Bedeutungen haben,

mit Säurehalogeniden, wie beispielsweise Thionylchlorid, Phosphor(V)chlorid, Phosphor(III)chlorid, Oxalylchlorid, Phosgen oder Thionylbromid gegebenenfalls in Gegenwart von Katalysatoren, wie beispielsweise Diethylformamid, Methylsterlylformamid oder Triphenylphosphin und gegebenenfalls in Gegenwart von Basen wie z. B. Pyridin oder Triethylamin, bei einer Temperatur zwischen -20°C und 200°C, bevorzugt zwischen 0°C und 150°C, umsetzt.

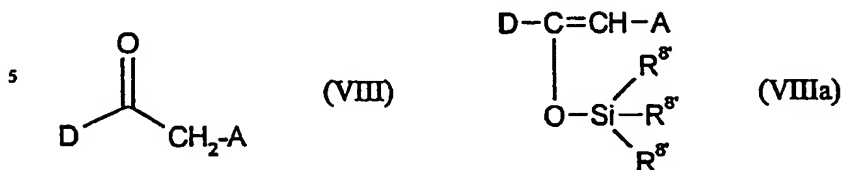
60

Die substituierten Phenylmalonsäuren der Formel (XXXV) sind neu. Sie lassen sich aber in einfacher Weise nach bekannten Verfahren herstellen (vgl. z. B. Organikum, VEB Deutscher Verlag der Wissenschaften, Berlin 1977, S. 517 ff.).

65

Die für das erfindungsgemäße Verfahren (E) als Ausgangsstoffe benötigten Carbonylverbindungen der For-

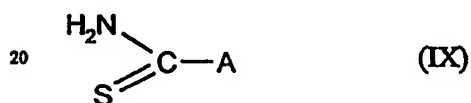
mel (VIII) oder deren Silylenolether der Formel (VIIIa)



10 in welchen

A, D und R⁸ die oben angegebenen Bedeutungen haben,
sind käufliche, allgemeine bekannte oder nach bekannten Verfahren zugängliche Verbindungen.

15 Die Herstellung der zur Durchführung des erfindungsgemäßen Verfahrens (F) als Ausgangsstoffe benötigten
Ketensäurechloride der Formel (V) wurden bereits beim erfindungsgemäßen Verfahren (E) beschrieben. Die zur
Durchführung des erfindungsgemäßen Verfahrens (F) benötigten Thioamide der Formel (IX)

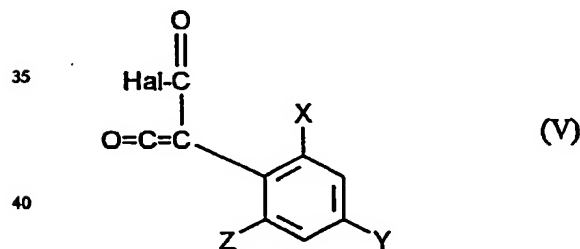


in welcher

25 A die oben angegebene Bedeutung hat,
sind allgemein in der Organischen Chemie bekannte Verbindungen.

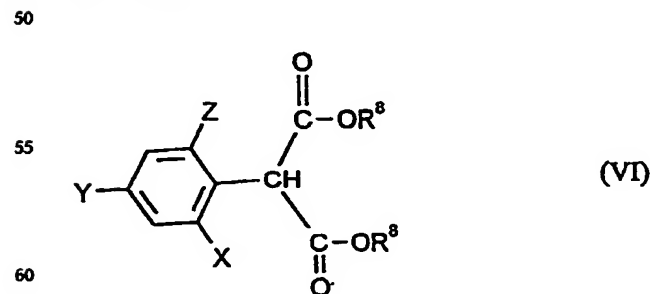
Die beim Verfahren (G) als Ausgangsstoffe benötigten Verbindungen der Formel (I-4-a) sind bekannt
und/oder lassen sich in einfacher Weise nach bekannten Methoden herstellen (vgl. and WO 92/16510).

30 Man erhält die Verbindungen der Formel (I-4-a) beispielsweise, wenn man
Verbindungen der Formel (V)



in welcher

45 X, Y und Z die oben angegebenen Bedeutungen haben
und
Hal für Halogen (insbesondere Chlor oder Brom) steht,
oder
Verbindungen der Formel (VI)



in welcher

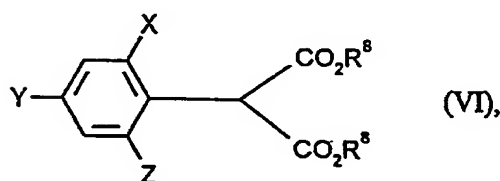
65 R⁸, X, Y und Z die oben angegebenen Bedeutungen haben,
mit Hydrazinen der Formel (VII)



in welcher

A und D die oben angegebenen Bedeutungen haben, gegebenenfalls in Gegenwart eines Verdünnungsmittels, wobei verwendbar sind Kohlenwasserstoffe, wie Toluol und Xylol, ferner Ether, wie Dibutylether, Tetrahydrofuran, Dioxan, Glykoldimethylether und Diglykoldimethylether, außerdem polare Lösungsmittel, wie Dimethylsulfoxid, Sulfolan, Dimethylformamid und N-Methyl-pyrrolidon, sowie, nur im Fall, daß Verbindungen der Formel (VI) eingesetzt werden, Alkohole wie Methanol, Ethanol, Propanol, Iso-Propanol, Butanol, Iso-Butanol und tert.-Butanol, und gegebenenfalls in Gegenwart einer Base, wobei in dem Fall, daß Verbindungen der Formel (V) eingesetzt werden, anorganische Basen, insbesondere Alkali- oder Erdalkalicarbonate wie Natriumcarbonat, Kaliumcarbonat oder Calciumcarbonat sowie organische Basen wie beispielsweise Pyridin oder Triethylamin in Betracht kommen und in dem Fall, daß Verbindungen der Formel (VI) eingesetzt werden, Alkalimetall- und Erdalkalimetalloxide, -hydroxide und -carbonate, wie Natriumhydroxid, Kaliumhydroxid, Magnesiumoxid, Calciumoxid, Natriumcarbonat, Kaliumcarbonat und Calciumcarbonat, die auch in Gegenwart von Phasentransferkatalysatoren wie z. B. Triethylbenzylammoniumchlorid, Tetrabutylammoniumbromid, Adogen 464 (= Methyltrialkyl(C₈—C₁₀)ammoniumchlorid) oder TDA 1 (= Tris-(methoxyethoxyethyl)-amin) eingesetzt werden können, Alkalimetalle wie Natrium oder Kalium, Alkalimetall- und Erdalkalimetallamide und -hydride, wie Natriumamid, Natriumhydrid und Calciumhydrid, und außerdem auch Alkalimetallalkoholate, wie Natrium-methylat, Natriumethylat und Kalium-tert.-butylat in Betracht kommen, bei Temperaturen zwischen -20°C und 250°C, vorzugsweise zwischen 0°C und 150°C umgesetzt.

Die Malonsäureester der Formel (VI)

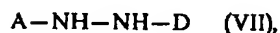


in welcher

R⁸, X, Y und Z die oben angegebenen Bedeutungen haben, sind neu.

Sie lassen sich nach allgemein bekannten Methoden der Organischen Chemie darstellen (vgl. z. B. Tetrahedron Lett. 27, 2763 (1986) und Organikum VEB Deutscher Verlag der Wissenschaften, Berlin 1977, S. 587 ff.).

Die Hydrazine der Formel (VII)



in welcher

A und D die oben angegebenen Bedeutungen haben,

sind teilweise bekannt und/oder nach literaturbekannten Methoden herstellbar (vgl. beispielsweise Liebigs Ann. Chem. 585 6 (1954); Reaktionen der organischen Synthese, C. Ferri, Seite 212, 513; Georg Thieme Verlag Stuttgart, 1978; Liebigs Ann. Chem. 443, 242 (1925); Chem. Ber. 98, 2551 (1965), Ep 508 126).

Die zur Durchführung der erfindungsgemäßen Verfahren (G), (H), (I), (J), (K), (L) und (M) außerdem als Ausgangsstoffe benötigten Säurehalogenide der Formel (X), Carbonsäureanhydride der Formel (XI), Chlorameisensäureester oder Chlorameisensäureethioester der Formel (XII), Chlormonothioameisensäureester oder Chlordithioameisensäureester der Formel (XIII), Alkylhalogenide der Formel (XIV), Sulfonsäurechloride der Formel (XV), Phosphorverbindungen der Formel (XVI) und Metallhydroxide, Metallalkoxide oder Amine der Formel (XVII) und (XVIII) und Isocyanate der Formel (XIX) und Carbamidsäurechloride der Formel (XX) sind allgemein bekannte Verbindungen der organischen bzw. anorganischen Chemie.

Die Verbindungen der Formeln (VII), (VIII), (IX) bis (XXI), (XXIV) und (XXXII) bis (XXXIV) sind darüber hinaus aus den eingangs zitierten Patentanmeldungen bekannt und/oder lassen sich nach den dort angegebenen Methoden herstellen.

Das Verfahren (A) ist dadurch gekennzeichnet, daß man Verbindungen der Formel (II), in welcher A, B, D, X, Y, Z und R⁸ die oben angegebenen Bedeutungen haben, in Gegenwart eines Verdünnungsmittels und in Gegenwart einer Base einer intramolekularen Kondensation unterwirft.

Als Verdünnungsmittel können bei dem erfindungsgemäßen Verfahren (A) alle gegenüber den Reaktionsteilnehmern inerten organischen Solventien eingesetzt werden. Vorzugsweise verwendbar sind Kohlenwasserstoffe, wie Toluol und Xylol, ferner Ether, wie Dibutylether, Tetrahydrofuran, Dioxan, Glykoldimethylether und Diglykoldimethylether, außerdem polare Lösungsmittel, wie Dimethylsulfoxid, Sulfolan, Dimethylformamid und N-Methyl-pyrrolidon, sowie Alkohole wie Methanol, Ethanol, Propanol, Iso-Propanol, Butanol, Iso-Butanol und tert.-Butanol.

Als Base (Deprotonierungsmittel) können bei der Durchführung des erfindungsgemäßen Verfahrens (A) alle üblichen Protonenakzeptoren eingesetzt werden. Vorzugsweise verwendbar sind Alkalimetall- und Erdalkalimetalloxide, -hydroxide und -carbonate, wie Natriumhydroxid, Kaliumhydroxid, Magnesiumoxid, Calciumoxid, Natriumcarbonat, Kaliumcarbonat und Calciumcarbonat, die auch in Gegenwart von Phasentransferkatalysatoren wie z. B. Triethylbenzylammoniumchlorid, Tetrabutylammoniumbromid, Adogen 464 (= Methyltrialkyl(C₈—C₁₀)ammoniumchlorid) oder TDA 1 (= Tris-(methoxyethoxyethyl)-amin) eingesetzt werden können.

Weiterhin können Alkalimetalle wie Natrium oder Kalium verwendet werden. Ferner sind Alkalimetall- und Erdalkalimetallamide und -hydride, wie Natriumamid, Natriumhydrid und Calciumhydrid, und außerdem auch Alkalimetallalkoholate, wie Natriummethylat, Natriumethylat und Kalium-tert.-butylat einsetzbar.

Die Reaktionstemperatur kann bei der Durchführung des erfindungsgemäßen Verfahrens (A) innerhalb eines größeren Bereiches variiert werden. Im allgemeinen arbeitet man bei Temperaturen zwischen 0°C und 250°C, vorzugsweise zwischen 50°C und 150°C.

Das erfindungsgemäße Verfahren (A) wird im allgemeinen unter Normaldruck durchgeführt.

Bei der Durchführung des erfindungsgemäßen Verfahrens (A) setzt man die Reaktionskomponente der Formel (II) und die deprotonierende Base im allgemeinen in äquimolaren bis etwa doppeltäquimolaren Mengen ein. Es ist jedoch auch möglich, die eine oder andere Komponente in einem größeren Überschuß (bis zu 3 Mol) zu verwenden.

Das Verfahren (B) ist dadurch gekennzeichnet, daß man Verbindungen der Formel (III), in welcher A, B, X, Y, Z und R⁸ die oben angegebenen Bedeutungen haben, in Gegenwart eines Verdünnungsmittels und in Gegenwart einer Base intramolekular kondensiert.

Als Verdünnungsmittel können bei dem erfindungsgemäßen Verfahren (B) alle gegenüber den Reaktionsteilnehmern inerten organischen Solventien eingesetzt werden. Vorzugsweise verwendbar sind Kohlenwasserstoffe, wie Toluol und Xylol, ferner Ether, wie Dibutylether, Tetrahydrofuran, Dioxan, Glykoldimethylether und Diglykoldimethylether, außerdem polare Lösungsmittel, wie Dimethylsulfoxid, Sulfolan, Dimethylformamid und N-Methyl-pyrrolidon. Weiterhin können Alkohole wie Methanol, Ethanol, Propanol, Iso-Propanol, Butanol, Iso-Butanol und tert.-Butanol eingesetzt werden.

Als Base (Deprotonierungsmittel) können bei der Durchführung des erfindungsgemäßen Verfahrens (B) alle üblichen Protonenakzeptoren eingesetzt werden. Vorzugsweise verwendbar sind Alkalimetall- und Erdalkalimetalloxide, -hydroxide und -carbonate, wie Natriumhydroxid, Kaliumhydroxid, Magnesiumoxid, Calciumoxid, Natriumcarbonat, Kaliumcarbonat und Calciumcarbonat, die auch in Gegenwart von Phasentransferkatalysatoren wie z. B. Triethylbenzylammoniumchlorid, Tetrabutylammoniumbromid, Adogen 464 (= Methyltrialkyl(C₈—C₁₀)ammoniumchlorid) oder TDA 1 (= Tris-(methoxyethoxyethyl)-amin) eingesetzt werden können. Weiterhin können Alkalimetalle wie Natrium oder Kalium verwendet werden. Ferner sind Alkalimetall- und Erdalkalimetallamide und -hydride, wie Natriumamid, Natriumhydrid und Calciumhydrid, und außerdem auch Alkalimetallalkoholate, wie Natriummethylat, Natriumethylat und Kalium-tert.-butylat einsetzbar.

Die Reaktionstemperatur kann bei der Durchführung des erfindungsgemäßen Verfahrens (B) innerhalb eines größeren Bereiches variiert werden. Im allgemeinen arbeitet man bei Temperaturen zwischen 0°C und 250°C, vorzugsweise zwischen 50°C und 150°C.

Das erfindungsgemäße Verfahren (B) wird im allgemeinen unter Normaldruck durchgeführt.

Bei der Durchführung des erfindungsgemäßen Verfahrens (B) setzt man die Reaktionskomponenten der Formel (III) und die deprotonierenden Basen im allgemeinen in etwa äquimolaren Mengen ein. Es ist jedoch auch möglich, die eine oder andere Komponente in einem größeren Überschuß (bis zu 3 Mol) zu verwenden.

Das Verfahren (C) ist dadurch gekennzeichnet, daß man Verbindungen der Formel (IV) in welcher A, B, W, X, Y, Z und R⁸ die oben angegebene Bedeutung haben, in Gegenwart einer Säure und gegebenenfalls in Gegenwart eines Verdünnungsmittels intramolekular cyclisiert.

Als Verdünnungsmittel können bei dem erfindungsgemäßen Verfahren (C) alle gegenüber den Reaktionsteilnehmern inerten organischen Solventien eingesetzt werden. Vorzugsweise verwendbar sind Kohlenwasserstoffe, wie Toluol und Xylol, ferner halogenierte Kohlenwasserstoffe wie Dichlormethan, Chloroform, Ethylenchlorid, Chlorbenzol, Dichlorbenzol, außerdem polare Lösungsmittel, wie Dimethylsulfoxid, Sulfolan, Dimethylformamid und N-Methyl-pyrrolidon. Weiterhin können Alkohole wie Methanol, Ethanol, Propanol, iso-Propanol, Butanol, Isobutanol, tert.-Butanol eingesetzt werden.

Gegebenenfalls kann auch die eingesetzte Säure als Verdünnungsmittel dienen.

Als Säure können bei dem erfindungsgemäßen Verfahren (C) alle üblichen anorganischen und organischen Säuren eingesetzt werden, wie z. B. Halogenwasserstoffsäuren, Schwefelsäure, Alkyl-, Aryl- und Haloalkylsulfonsäuren, insbesondere werden halogenierte Alkylcarbonsäuren wie z. B. Trifluoressigsäure verwendet.

Die Reaktionstemperatur kann bei der Durchführung des erfindungsgemäßen Verfahrens (C) innerhalb eines größeren Bereiches variiert werden. Im allgemeinen arbeitet man bei Temperaturen zwischen 0°C und 250°C, vorzugsweise zwischen 50°C und 150°C.

Das erfindungsgemäße Verfahren (C) wird im allgemeinen unter Normaldruck durchgeführt.

Bei der Durchführung des erfindungsgemäßen Verfahrens (C) setzt man die Reaktionskomponenten der Formeln (IV) und die Säure z. B. in äquimolaren Mengen ein. Es ist jedoch gegebenenfalls auch möglich, die Säure in katalytischen Mengen einzusetzen.

Das erfindungsgemäße Verfahren (E) ist dadurch gekennzeichnet, daß man Carbonylverbindungen der Formel (VIII) oder deren Silylenolether der Formel (VIIIa) mit Ketensäurehalogeniden der Formel (V) gegebenenfalls in Gegenwart eines Verdünnungsmittels und gegebenenfalls in Gegenwart eines Säureakzeptors umsetzt.

Als Verdünnungsmittel können bei dem erfindungsgemäßen Verfahren (E) alle gegenüber den Reaktionsteilnehmern inerten organischen Solventien eingesetzt werden. Vorzugsweise verwendbar sind Kohlenwasserstoffe, wie o-Dichlorbenzol, Tetralin, Toluol und Xylol, ferner Ether, wie Dibutylether, Glykoldimethylether und Diglykoldimethylether, außerdem polare Lösungsmittel, wie Dimethylsulfoxid, Sulfolan, Dimethylformamid oder N-Methyl-pyrrolidon.

Als Säureakzeptoren können bei der Durchführung des erfindungsgemäßen Verfahrens (E) alle üblichen Säureakzeptoren verwendet werden.

Vorzugsweise verwendbar sind tertiäre Amine, wie Triethylamin, Pyridin, Diazabicyclooctan (DABCO), Diazabicycloundecan (DBU), Diazabicyclononen (DBN), Hünig-Base oder N,N-Dimethyl-anilin.

Die Reaktionstemperatur kann bei der Durchführung des erfindungsgemäßen Verfahrens (E) innerhalb eines größeren Bereiches variiert werden. Zweckmäßigerweise arbeitet man bei Temperaturen zwischen 0°C und 250°C, vorzugsweise zwischen 50°C und 220°C.

Das erfindungsgemäße Verfahren (E) wird vorzugsweise unter Normaldruck durchgeführt.

Bei der Durchführung des erfindungsgemäßen Verfahrens (B) setzt man die Reaktionskomponenten der Formeln (VIII) und (V) und gegebenenfalls den Säureakzeptor im allgemeinen in etwa äquimolaren Mengen ein. Es ist jedoch auch möglich, die eine oder andere Komponente in einem größeren Überschuß (bis zu 5 Mol) zu verwenden.

Das erfindungsgemäße Verfahren (F) ist dadurch gekennzeichnet, daß man Thioamide der Formel (IX) mit Ketensäurehalogeniden der Formel (V) gegebenenfalls in Gegenwart eines Verdünnungsmittels und gegebenenfalls in Gegenwart eines Säureakzeptors umsetzt.

Als Verdünnungsmittel können bei der erfindungsgemäßen Verfahrensvariante (F) alle inerten organischen Solventien eingesetzt werden. Vorzugsweise verwendbar sind Kohlenwasserstoffe, wie o-Dichlorbenzol, Tetralin, Toluol und Xylol, ferner Ether, wie Dibutylether, Glykoldimethylether und Diglykoldimethylether, außerdem polare Lösungsmittel, wie Dimethylsulfoxid, Sulfolan, Dimethylformamid und N-Methyl-pyrrolidon.

Als Säureakzeptoren können bei der Durchführung des erfindungsgemäßen Verfahrens (F) alle üblichen Säureakzeptoren verwendet werden.

Vorzugsweise verwendbar sind tertiäre Amine, wie Triethylamin, Pyridin, Diazabicyclooctan (DABCO), Diazabicycloundecan (DBU), Diazabicyclononen (DBN), Hünig-Base und N,N-Dimethyl-anilin.

Die Reaktionstemperatur kann bei der Durchführung des erfindungsgemäßen Verfahrens (F) innerhalb eines größeren Bereiches variiert werden. Zweckmäßigerweise arbeitet man bei Temperaturen zwischen 0°C und 250°C, vorzugsweise zwischen 20°C und 220°C.

Das erfindungsgemäße Verfahren (F) wird zweckmäßigerweise unter Normaldruck durchgeführt.

Bei der Durchführung des erfindungsgemäßen Verfahrens (F) setzt man die Reaktionskomponenten der Formeln (IX) und (V) und gegebenenfalls die Säureakzeptoren im allgemeinen in etwa äquimolaren Mengen ein. Es ist jedoch auch möglich, die eine oder andere Komponente in einem größeren Überschuß (bis zu 5 Mol) zu verwenden.

Das Verfahren (Gα) ist dadurch gekennzeichnet, daß man Verbindungen der Formeln (I-1-a) bis (I-6-a) jeweils mit Carbonsäurehalogeniden der Formel (X) gegebenenfalls in Gegenwart eines Verdünnungsmittels und gegebenenfalls in Gegenwart eines Säurebindemittels umsetzt.

Als Verdünnungsmittel können bei dem erfindungsgemäßen Verfahren (Gα) alle gegenüber den Säurehalogeniden inerten Solventien eingesetzt werden. Vorzugsweise verwendbar sind Kohlenwasserstoffe, wie Benzin, Benzol, Toluol, Xylol und Tetralin, ferner Halogenkohlenwasserstoffe, wie Methylenchlorid, Chloroform, Tetrachlorkohlenstoff, Chlorbenzol und o-Dichlorbenzol, außerdem Ketone, wie Aceton und Methylisopropylketon, weiterhin Ether, wie Diethylether, Tetrahydrofuran und Dioxan, darüberhinaus Carbonsäureester, wie Ethylacetat, Nitrile wie Acetonitril und auch stark polare Solventien, wie Dimethylformamid, Dimethylsulfoxid und Sulfolan. Wenn die Hydrolysestabilität des Säurehalogenids es zuläßt, kann die Umsetzung auch in Gegenwart von Wasser durchgeführt werden.

Als Säurebindemittel kommen bei der Umsetzung nach dem erfindungsgemäßen Verfahren (Gα) alle üblichen Säureakzeptoren in Betracht. Vorzugsweise verwendbar sind tertiäre Amine, wie Triethylamin, Pyridin, Diazabicyclooctan (DABCO), Diazabicycloundecan (DBU), Diazabicyclononen (DBN), Hünig-Base und N,N-Dimethylanilin, ferner Erdalkalimetalloxide, wie Magnesium- und Calciumoxid, außerdem Alkali- und Erdalkali-metallcarbonate, wie Natriumcarbonat, Kaliumcarbonat und Calciumcarbonat sowie Alkalihydroxide wie Natriumhydroxid und Kaliumhydroxid.

Die Reaktionstemperatur kann bei dem erfindungsgemäßen Verfahren (Gα) innerhalb eines größeren Bereiches variiert werden. Im allgemeinen arbeitet man bei Temperaturen zwischen -20°C und +150°C, vorzugsweise zwischen 0°C und 100°C.

Bei der Durchführung des erfindungsgemäßen Verfahrens (Gα) werden die Ausgangsstoffe der Formeln (I-1-a) bis (I-6-a) und das Carbonsäurehalogenid der Formel (X) im allgemeinen jeweils in angenähert äquivalenten Mengen verwendet. Es ist jedoch auch möglich, das Carbonsäurehalogenid in einem größeren Überschuß (bis zu 5 Mol) einzusetzen. Die Aufarbeitung erfolgt nach üblichen Methoden.

Das Verfahren (Gβ) ist dadurch gekennzeichnet, daß man Verbindungen der Formeln (I-1-a) bis (I-6-a) jeweils mit Carbonsäureanhydriden der Formel (XI) gegebenenfalls in Gegenwart eines Verdünnungsmittels und gegebenenfalls in Gegenwart eines Säurebindemittels umsetzt.

Als Verdünnungsmittel können bei dem erfindungsgemäßen Verfahren (Gβ) vorzugsweise diejenigen Verdünnungsmittel verwendet werden, die auch bei der Verwendung von Säurehalogeniden vorzugsweise in Betracht kommen. Im übrigen kann auch ein im Überschuß eingesetztes Carbonsäureanhydrid gleichzeitig als Verdünnungsmittel fungieren.

Als gegebenenfalls zugesetzte Säurebindemittel kommen beim Verfahren (Gβ) vorzugsweise diejenigen Säurebindemittel in Frage, die auch bei der Verwendung von Säurehalogeniden vorzugsweise in Betracht kommen.

Die Reaktionstemperatur kann bei dem erfindungsgemäßen Verfahren (Gβ) innerhalb eines größeren Bereiches variiert werden. Im allgemeinen arbeitet man bei Temperaturen zwischen -20°C und +150°C, vorzugsweise zwischen 0°C und -100°C.

Bei der Durchführung des erfindungsgemäßen Verfahrens (Gβ) werden die Ausgangsstoffe der Formeln (I-1-a) bis (I-6-a) und das Carbonsäureanhydrid der Formel (XI) im allgemeinen in jeweils angenähert äquivalenten Mengen verwendet. Es ist jedoch auch möglich, das Carbonsäureanhydrid in einem größeren Überschuß (bis zu 5 Mol) einzusetzen. Die Aufarbeitung erfolgt nach üblichen Methoden.

Im allgemeinen geht man so vor, daß man Verdünnungsmittel und im Überschuß vorhandenes Carbonsäureanhydrid sowie die entstehende Carbonsäure durch Destillation oder durch Waschen mit einem organischen Lösungsmittel oder mit Wasser entfernt.

Das Verfahren (H) ist dadurch gekennzeichnet, daß man Verbindungen der Formeln (I-1-a) bis (I-6-a) jeweils mit Chlorameisensäureestern oder Chlorameisensäurethioleestern der Formel (XII) gegebenenfalls in Gegenwart eines Verdünnungsmittels und gegebenenfalls in Gegenwart eines Säurebindemittels umsetzt.

Als Säurebindemittel kommen bei dem erfindungsgemäßen Verfahren (H) alle üblichen Säureakzeptoren in Betracht. Vorzugsweise verwendbar sind tertiäre Amine, wie Triethylamin, Pyridin, DABCO, DBU, DBA, Hünig-Base und N,N-Dimethyl-anilin, ferner Erdalkalimetalloxide, wie Magnesium- und Calciumoxid, außerdem Alkali- und Erdalkalimetallcarbonate, wie Natriumcarbonat, Kaliumcarbonat und Calciumcarbonat sowie Alkalihydroxide wie Natriumhydroxid und Kaliumhydroxid.

Als Verdünnungsmittel können bei dem erfindungsgemäßen Verfahren (H) alle gegenüber den Chlorameisensäureestern bzw. Chlorameisensäurethioleestern inerten Solventien eingesetzt werden. Vorzugsweise verwendbar sind Kohlenwasserstoffe, wie Benzin, Benzol, Toluol, Xylol und Tetralin, ferner Halogenkohlenwasserstoffe, wie Methylenchlorid, Chloroform, Tetrachlorkohlenwasserstoff, Chlorbenzol und o-Dichlorbenzol, außerdem Ketone, wie Aceton und Methylisopropylketon, weiterhin Ether, wie Diethylether, Tetrahydrofuran und Dioxan, Nitrile wie Acetonitril, darüber hinaus Carbonsäureester, wie Ethylacetat, und auch stark polare Solventien, wie Dimethylformamid, Dimethylsulfoxid und Sulfolan.

Die Reaktionstemperatur kann bei der Durchführung des erfindungsgemäßen Verfahrens (H) innerhalb eines größeren Bereiches variiert werden. Die Reaktionstemperatur liegt im allgemeinen zwischen -20°C und $+100^{\circ}\text{C}$, vorzugsweise zwischen 0°C und 50°C .

Das erfindungsgemäße Verfahren (H) wird im allgemeinen unter Normaldruck durchgeführt.

Bei der Durchführung des erfindungsgemäßen Verfahrens (H) werden die Ausgangsstoffe der Formeln (I-1-a) bis (I-6-a) und der entsprechende Chlorameisensäureester bzw. Chlorameisensäurethiolester der Formel (XII) im allgemeinen jeweils in angenähert äquivalenten Mengen verwendet. Es ist jedoch auch möglich, die eine oder andere Komponente in einem größeren Überschuß (bis zu 2 Mol) einzusetzen. Die Aufarbeitung erfolgt nach üblichen Methoden. Im allgemeinen geht man so vor, daß man ausgefallene Salze entfernt und das verbleibende Reaktionsgemisch durch Abziehen des Verdünnungsmittels einengt.

Das erfindungsgemäße Verfahren (I) ist dadurch gekennzeichnet, daß man Verbindungen der Formeln (I-1-a) bis (I-6-a) jeweils mit (Ia) Verbindungen der Formel (XIII) in Gegenwart eines Verdünnungsmittels und gegebenenfalls in Gegenwart eines Säurebindemittels oder (Ib) Schwefelkohlenstoff und anschließend mit Alkylhalogeniden der Formel (XIV) gegebenenfalls in Gegenwart eines Verdünnungsmittels und gegebenenfalls in Gegenwart einer Base umsetzt.

Beim Herstellungsverfahren (Ia) setzt man pro Mol Ausgangsverbindung der Formeln (I-1-a) bis (I-6-a) ca. 1 Mol Chlormonothioameisensäureester bzw. Chlordithioameisensäureester der Formel (XIII) bei 0 bis 120°C , vorzugsweise bei 20 bis 60°C um.

Als gegebenenfalls zugesetzte Verdünnungsmittel kommen alle inerten polaren organischen Lösungsmittel in Frage, wie Ether, Amide, Carbonsäureester, Nitrile, Sulfone, Sulfoxide, aber auch Halogenalkane.

Vorzugsweise werden Dimethylsulfoxid, Ethylacetat, Acetonitril, Tetrahydrofuran, Dimethylformamid oder Methylenchlorid eingesetzt.

Stellt man in einer bevorzugten Ausführungsform durch Zusatz von starken Deprotonierungsmitteln wie z. B. Natriumhydrid oder Kaliumtertiärbutylat das Enolatsalz der Verbindungen (I-1-a) bis (I-6-a) dar, kann auf den weiteren Zusatz von Säurebindemitteln verzichtet werden.

Werden Säurebindemittel eingesetzt, so kommen übliche anorganische oder organische Basen in Frage, beispielhaft seien Natriumhydroxid, Natriumcarbonat, Kaliumcarbonat, Pyridin und Triethylamin aufgeführt.

Die Reaktion kann bei Normaldruck oder unter erhöhtem Druck durchgeführt werden, vorzugsweise wird bei Normaldruck gearbeitet. Die Aufarbeitung geschieht nach üblichen Methoden.

Beim Herstellungsverfahren (Ib) setzt man pro Mol Ausgangsverbindungen der Formeln (I-1-a) bis (I-6-a) jeweils die äquimolare Menge bzw. einen Überschuß Schwefelkohlenstoff zu. Man arbeitet hierbei vorzugsweise bei Temperaturen von 0 bis 50°C und insbesondere bei 20 bis 30°C .

Oft ist es zweckmäßig zunächst aus den Verbindungen der Formeln (I-1-a) bis (I-6-a) durch Zusatz einer Base (wie z. B. Kaliumtertiärbutylat oder Natriumhydrid) das entsprechende Salz herzustellen. Man setzt die Verbindungen (I-1-a) bis (I-6-a) jeweils so lange mit Schwefelkohlenstoff um, bis die Bildung der Zwischenverbindung abgeschlossen ist, z. B. nach mehrstündigem Rühren bei Raumtemperatur.

Als Basen können beim Verfahren (Ib) alle üblichen Protonenakzeptoren eingesetzt werden. Vorzugsweise verwendbar sind Alkalimetallhydride, Alkalimetallalkoholate, Alkali- oder Erdalkalimetallcarbonate oder -hydrogencarbonate oder Stickstoffbasen. Genannt seien beispielsweise Natriumhydrid, Natriummethanolat, Natriumhydroxid, Calciumhydroxid, Kaliumcarbonat, Natriumhydrogencarbonat, Triethylamin, Dibenzylamin, Diisopropylamin, Pyridin, Chinolin, Diazabicyclooctan (DABCO), Diazabicyclononen (DBN) und Diazabicycloundecen (DBU).

Als Verdünnungsmittel können bei diesem Verfahren alle üblichen Lösungsmittel verwendet werden.

Vorzugsweise sind verwendbar aromatische Kohlenwasserstoffe wie Benzol oder Toluol, Alkohole wie Methanol, Ethanol, Isopropanol oder Ethylenglykol, Nitrile wie Acetonitril, Ether wie Tetrahydrofuran oder Dioxan, Amide wie Dimethylformamid oder andere polare Lösungsmittel wie Dimethylsulfoxid oder Sulfolan.

Die weitere Umsetzung mit dem Alkylhalogenid der Formel (XIV) erfolgt vorzugsweise bei 0 bis 70°C und insbesondere bei 20 bis 50°C . Hierbei wird mindestens die äquimolare Menge Alkylhalogenid eingesetzt.

Man arbeitet bei Normaldruck oder unter erhöhtem Druck, vorzugsweise bei Normaldruck.

Die Aufarbeitung erfolgt wiederum nach üblichen Methoden.

Das erfindungsgemäße Verfahren (J) ist dadurch gekennzeichnet, daß man Verbindungen der Formeln (I-1-a) bis (I-6-a) jeweils mit Sulfonsäurechloriden der Formel (XV) gegebenenfalls in Gegenwart eines Verdünnungsmittels und gegebenenfalls in Gegenwart eines Säurebindemittels umsetzt.

Beim Herstellungsverfahren (J) setzt man pro Mol Ausgangsverbindung der Formel (I-1-a bis I-6-a) ca. 1 Mol Sulfonsäurechlorid der Formel (XV) bei -20 bis 150°C, vorzugsweise bei 20 bis 70°C um.

Das Verfahren (J) wird vorzugsweise in Gegenwart eines Verdünnungsmittels durchgeführt.

Als Verdünnungsmittel kommen alle inerten polaren organischen Lösungsmittel in Frage wie Ether, Amide, Nitrile, Sulfone, Sulfoxide oder halogenierte Kohlenwasserstoffe wie Methylenchlorid.

Vorzugsweise werden Dimethylsulfoxid, Tetrahydrofuran, Dimethylformamid, Methylenchlorid eingesetzt.

Stellt man in einer bevorzugten Ausführungsform durch Zusatz von starken Deprotonierungsmitteln (wie z. B. Natriumhydrid oder Kaliumtertiärbutylat) das Enolatsalz der Verbindungen (I-1-a) bis (I-6-a) dar, kann auf den weiteren Zusatz von Säurebindemitteln verzichtet werden.

Werden Säurebindemittel eingesetzt, so kommen übliche anorganische oder organische Basen in Frage, beispielhaft seien Natriumhydroxid, Natriumcarbonat, Kaliumcarbonat, Pyridin und Triethylamin aufgeführt.

Die Reaktion kann bei Normaldruck oder unter erhöhtem Druck durchgeführt werden, vorzugsweise wird bei Normaldruck gearbeitet. Die Aufarbeitung geschieht nach üblichen Methoden.

Das erfindungsgemäße Verfahren (K) ist dadurch gekennzeichnet, daß man Verbindungen der Formeln (I-1-a) bis (I-6-a) jeweils mit Phosphorverbindungen der Formel (XVI) gegebenenfalls in Gegenwart eines Verdünnungsmittels und gegebenenfalls in Gegenwart eines Säurebindemittels umsetzt.

Beim Herstellungsverfahren (K) setzt man zum Erhalt von Verbindungen der Formeln (I-1-e) bis (I-6-e) auf 1 Mol der Verbindungen (I-1-a) bis (I-6-a), 1 bis 2, vorzugsweise 1 bis 1,3 Mol der Phosphorverbindung der Formel (XVI) bei Temperaturen zwischen -40°C und 150°C, vorzugsweise zwischen -10 und 110°C um.

Das Verfahren (K) wird vorzugsweise in Gegenwart eines Verdünnungsmittels durchgeführt.

Als Verdünnungsmittel kommen alle inerten, polaren organischen Lösungsmittel in Frage wie Halogenkohlenwasserstoffe, Carbonsäureester, Ether, Amide, Nitrile, Sulfone, Sulfoxide etc.

Vorzugsweise werden Acetonitril, Dimethylsulfoxid, Tetrahydrofuran, Dimethylformamid, Methylenchlorid eingesetzt.

Als gegebenenfalls zugesetzte Säurebindemittel kommen übliche anorganische oder organische Basen in Frage wie Hydroxide, Carbonate oder Amine. Beispielhaft seien Natriumhydroxid, Natriumcarbonat, Kaliumcarbonat, Pyridin und Triethylamin aufgeführt.

Die Umsetzung kann bei Normaldruck oder unter erhöhtem Druck durchgeführt werden, vorzugsweise wird bei Normaldruck gearbeitet. Die Aufarbeitung geschieht nach üblichen Methoden der Organischen Chemie. Die Endprodukte werden vorzugsweise durch Kristallisation, chromatographische Reinigung oder durch sogenanntes "Andestillieren", d. h. Entfernung der flüchtigen Bestandteile im Vakuum gereinigt.

Das Verfahren (L) ist dadurch gekennzeichnet, daß man Verbindungen der Formeln (I-1-a) bis (I-6-a) jeweils mit Metallhydroxiden bzw. Metallalkoxiden der Formel (XVII) oder Aminen der Formel (XVIII), gegebenenfalls in Gegenwart eines Verdünnungsmittels, umsetzt.

Als Verdünnungsmittel können bei dem erfindungsgemäßen Verfahren (L) vorzugsweise Ether wie Tetrahydrofuran, Dioxan, Diethylether oder aber Alkohole wie Methanol, Ethanol, Isopropanol, aber auch Wasser eingesetzt werden. Das erfindungsgemäße Verfahren (L) wird im allgemeinen unter Normaldruck durchgeführt. Die Reaktionstemperatur liegt im allgemeinen zwischen -20°C und 100°C, vorzugsweise zwischen 0°C und 50°C.

Das erfindungsgemäße Verfahren (M) ist dadurch gekennzeichnet, daß man Verbindungen der Formeln (I-1-a) bis (I-6-a) jeweils mit (M α) Verbindungen der Formel (XIX) gegebenenfalls in Gegenwart eines Verdünnungsmittels und gegebenenfalls in Gegenwart eines Katalysators oder (M β) mit Verbindungen der Formel (XX) gegebenenfalls in Gegenwart eines Verdünnungsmittels und gegebenenfalls in Gegenwart eines Säurebindemittels umsetzt.

Bei Herstellungsverfahren (M α) setzt man pro Mol Ausgangsverbindung der Formeln (I-1-a) bis (I-6-a) ca. 1 Mol Isocyanat der Formel (XIX) bei 0 bis 100°C, vorzugsweise bei 20 bis 50°C um.

Das Verfahren (M α) wird vorzugsweise in Gegenwart eines Verdünnungsmittels durchgeführt.

Als Verdünnungsmittel kommen alle inerten organischen Lösungsmittel in Frage, wie Ether, Amide, Nitrile, Sulfone oder Sulfoxide.

Gegebenenfalls können Katalysatoren zur Beschleunigung der Reaktion zugesetzt werden. Als Katalysatoren können sehr vorteilhaft zinnorganische Verbindungen, wie z. B. Dibutylzinndilaurat eingesetzt werden.

Es wird vorzugsweise bei Normaldruck gearbeitet.

Beim Herstellungsverfahren (M β) setzt man pro Mol Ausgangsverbindung der Formeln (I-1-a) bis (I-6-a) ca. 1 Mol Carbamidsäurechlorid der Formel (XX) bei 0 bis 150°C, vorzugsweise bei 20 bis 70°C um.

Als gegebenenfalls zugesetzte Verdünnungsmittel kommen alle inerten polaren organischen Lösungsmittel in Frage wie Ether, Carbonsäureester, Nitrile, Amide, Sulfone, Sulfoxide oder halogenierte Kohlenwasserstoffe.

Vorzugsweise werden Dimethylsulfoxid, Tetrahydrofuran, Dimethylformamid oder Methylenchlorid eingesetzt.

Stellt man in einer bevorzugten Ausführungsform durch Zusatz von starken Deprotonierungsmitteln (wie z. B. Natriumhydrid oder Kaliumtertiärbutylat) das Enolatsalz der Verbindung (I-1-a) bis (I-6-a) dar, kann auf den weiteren Zusatz von Säurebindemitteln verzichtet werden.

Werden Säurebindemittel eingesetzt, so kommen übliche anorganische oder organische Basen in Frage, beispielhaft seien Natriumhydroxid, Natriumcarbonat, Kaliumcarbonat, Triethylamin oder Pyridin genannt.

Die Reaktion kann bei Normaldruck oder unter erhöhtem Druck durchgeführt werden, vorzugsweise wird bei Normaldruck gearbeitet. Die Aufarbeitung geschieht nach üblichen Methoden.

Die Wirkstoffe eignen sich zur Bekämpfung von tierischen Schädlingen, vorzugsweise Arthropoden und Nematoden, insbesondere Insekten und Spinnentieren, die in der Landwirtschaft, in Forsten, im Vorrats- und Materialschutz sowie auf dem Hygienesektor vorkommen. Sie sind gegen normal sensible und resistente Arten sowie gegen alle oder einzelne Entwicklungsstadien wirksam. Zu den oben erwähnten Schädlingen gehören:

- 5 Aus der Ordnung der Isopoda z. B. *Oniscus asellus*, *Armadillidium vulgare*, *Porcellio scaber*.
Aus der Ordnung der Diplopoda z. B. *Blaniulus guttulatus*
Aus der Ordnung der Chilopoda z. B. *Geophilus carpophagus*, *Scutigera spec.*
Aus der Ordnung der Symphyla z. B. *Scutigera immaculata*.
Aus der Ordnung der Thysanura z. B. *Lepisma saccharina*.
 - 10 Aus der Ordnung der Collembola z. B. *Onychiurus armatus*.
Aus der Ordnung der Orthoptera z. B. *Blatta orientalis*, *Periplaneta americana*, *Leucophaea maderae*, *Blattella germanica*, *Acheta domesticus*, *Grylotalpa spp.*, *Locusta migratoria migratorioides*, *Melanoplus differentialis*, *Schistocerca gregaria*.
Aus der Ordnung der Dermaptera z. B. *Forficula auricularia*.
 - 15 Aus der Ordnung der Isoptera z. B. *Reticulitermes spp.*
Aus der Ordnung der Anoplura z. B. *Phylloxera vastatrix*, *Pemphigus spp.*, *Pediculus humanus corporis*, *Haematopinus spp.*, *Linognathus spp.*
Aus der Ordnung der Mallophaga z. B. *Trichodectes spp.*, *Damalinea spp.*
Aus der Ordnung der Thysanoptera z. B. *Hercinothrips femoralis*, *Thrips tabaci*.
 - 20 Aus der Ordnung der Heteroptera z. B. *Eurygaster spp.*, *Dysdercus intermedius*, *Piesma quadrata*, *Cimex lectularius*, *Rhodnius prolixus*, *Triatoma spp.*
Aus der Ordnung der Homoptera z. B. *Aleurodes brassicae*, *Bemisia tabaci*, *Trialeurodes vaporariorum*, *Aphis gossypii*, *Brevicoryne brassicae*, *Cryptomyzus ribis*, *Aphis fabae*, *Doralis pomi*, *Eriosoma lanigerum*, *Hyalopterus arundinis*, *Macrosiphum avenae*, *Myzus spp.*, *Phorodon humuli*, *Rhopalosiphum padi*, *Empoasca spp.*, *Euscelis bilobatus*, *Nephotettix cincticeps*, *Lecanium corni*, *Saissetia oleae*, *Laodelphax striatellus*, *Nilaparvata lugens*, *Aonidiella aurantii*, *Aspidiotus hederae*, *Pseudococcus spp.*, *Psylla spp.*
 - 25 Aus der Ordnung der Lepidoptera z. B. *Pectinophora gossypiella*, *Bupalus piniarius*, *Cheimatobia brumata*, *Lithocolletis blancardella*, *Hyponomeuta padella*, *Plutella maculipennis*, *Malacosoma neustria*, *Euproctis chrysorrhoea*, *Lymantria spp.*, *Bucculatrix thurberiella*, *Phyllocnistis citrella*, *Agrotis spp.*, *Euxoa spp.*, *Feltia spp.*, *Earias insulana*, *Heliothis spp.*, *Spodoptera exigua*, *Mamestra brassicae*, *Panolis flammea*, *Prodenia litura*, *Spodoptera spp.*, *Trichoplusia ni*, *Carpocapsa pomonella*, *Pieris spp.*, *Chilo spp.*, *Pyrausta nubilalis*, *Ephestia kuehniella*, *Galleria mellonella*, *Tineola bisselliella*, *Tinea pellionella*, *Hofmannophila pseudospretella*, *Cacoecia podana*, *Capua reticulana*, *Choristoneura fumiferana*, *Clysia ambiguella*, *Homona magnanima*, *Tortrix viridana*.
 - 30 Aus der Ordnung der Coleoptera z. B. *Anobium punctatum*, *Rhizophorthera dominica*, *Acanthoscelides obtectus*, *Acanthoscelides obtectus*, *Hylotrupes bajulus*, *Agelastica alni*, *Leptinotarsa decemlineata*, *Phaedon cochleariae*, *Diabrotica spp.*, *Psylliodes chrysocephala*, *Epilachna varivestis*, *Atomaria spp.*, *Oryzaephilus surinamensis*, *Anthonomus spp.*, *Sitophilus spp.*, *Otiorynchus sulcatus*, *Cosmopolites sordidus*, *Ceuthorrhynchus assimilis*, *Hypera postica*, *Dermestes spp.*, *Trogoderma spp.*, *Anthrenus spp.*, *Attagenus spp.*, *Lyctus spp.*, *Meligethes aeneus*, *Ptinus spp.*, *Niptus hololeucus*, *Gibbium psyllodes*, *Tribolium spp.*, *Tenebrio molitor*, *Agriotes spp.*, *Conoderus spp.*, *Melolontha melolontha*, *Amphimallon solstitialis*, *Costelytra zealandica*.
 - 40 Aus der Ordnung der Hymenoptera z. B. *Diprion spp.*, *Hoplocampa spp.*, *Lasius spp.*, *Monomorium pharaonis*, *Vespa spp.*
Aus der Ordnung der Diptera z. B. *Aedes spp.*, *Anopheles spp.*, *Culex spp.*, *Drosophila melanogaster*, *Musca spp.*, *Fannia spp.*, *Calliphora erythrocephala*, *Lucilia spp.*, *Chrysomya spp.*, *Cuterebra spp.*, *Gastrophilus spp.*, *Hyppobosca spp.*, *Stomoxys spp.*, *Oestrus spp.*, *Hypoderma spp.*, *Tabanus spp.*, *Tannia spp.*, *Bibio hortulanus*, *Oscinella frit*, *Phorbia spp.*, *Pegomya hyoscyami*, *Ceratitis capitata*, *Dacus oleae*, *Tipula paludosa*.
 - 45 Aus der Ordnung der Siphonaptera z. B. *Xenopsylla cheopis*, *Ceratophyllus spp.*
Aus der Ordnung der Arachnida z. B. *Scorpio maurus*, *Latrodectus mactans*.
 - 50 Aus der Ordnung der Acarina z. B. *Acarus siro*, *Argas spp.*, *Ornithodoros spp.*, *Dermanyssus gallinae*, *Eriophyes ribis*, *Phyllocoptruta oleivora*, *Boophilus spp.*, *Rhipicephalus spp.*, *Amblyomma spp.*, *Hyalomma spp.*, *Ixodes spp.*, *Psoroptes spp.*, *Chorioptes spp.*, *Sarcoptes spp.*, *Tarsonemus spp.*, *Bryobia praetiosa*, *Panonychus spp.*, *Tetranychus spp.*
- Die erfindungsgemäßen Wirkstoffe zeichnen sich durch eine hohe insektizide und akarizide Wirksamkeit aus. Sie lassen sich mit besonders gutem Erfolg zur Bekämpfung von pflanzenschädigenden Insekten, wie beispielsweise gegen die Larven des Meerrettichblattkäfers (*Phaedon cochleariae*) oder gegen die Larven der grünen Reiszikade (*Nephotettix cincticeps*) gegen die Raupen der Kohlschabe (*Plutella maculipennis*).
- Die erfindungsgemäßen Wirkstoffe können weiterhin als Defolians, Desiccants, Krautabtötungsmittel und insbesondere als Unkrautvernichtungsmittel verwendet werden. Unter Unkraut im weitesten Sinne sind alle Pflanzen zu verstehen, die an Orten aufwachsen, wo sie unerwünscht sind. Ob die erfindungsgemäßen Stoffe als totale oder selektive Herbizide wirken, hängt im wesentlichen von der angewendeten Menge ab.
- Die zur Unkrautbekämpfung notwendigen Dosierungen der erfindungsgemäßen Wirkstoffe liegen zwischen 0,001 und 10 kg/ha, vorzugsweise zwischen 0,005 und 5 kg/ha.
- Die erfindungsgemäßen Wirkstoffe können z. B. bei den folgenden Pflanzen verwendet werden:
- Dikotyle Unkräuter der Gattungen: *Sinapis*, *Lepidium*, *Galium*, *Stellaria*, *Matricaria*, *Anthemis*, *Galinsoga*, *Chenopodium*, *Urtica*, *Senecio*, *Amaranthus*, *Portulaca*, *Xanthium*, *Convolvulus*, *Ipomoea*, *Polygonum*, *Sesbania*, *Ambrosia*, *Cirsium*, *Carduus*, *Sonchus*, *Solanum*, *Rorippa*, *Rotula*, *Lindernia*, *Lamium*, *Veronica*, *Abutilon*, *Emex*, *Datura*, *Viola*, *Galeopsis*, *Papaver*, *Centaurea*, *Trifolium*, *Ranunculus*, *Taraxacum*.
- Dikotyle Kulturen der Gattungen: *Gossypium*, *Glycine*, *Beta*, *Daucus*, *Phaseolus*, *Pisum*, *Solanum*, *Linum*,

Ipomoea, Vicia, Nicotiana, Lycopersicon, Arachis, Brassica, Lactuca, Cucumis, Cucurbita.
 Monokotyle Unkräuter der Gattungen: Echinochloa, Setaria, Panicum, Digitaria, Phleum, Poa, Festuca, Eleusine, Brachiaria, Lolium, Bromus, Avena, Cyperus, Sorghum, Agropyron, Cynodon, Monochoria, Fimbristylis, Sagittaria, Eleocharis, Scirpus, Paspalum, Ischaemum, Sphenoclea, Dactyloctenium, Agrostis, Alopecurus, Apera.
 Monokotyle Kulturen der Gattungen: Oryza, Zea, Triticum, Hordeum, Avena, Secale, Sorghum, Panicum, Sachharum, Ananas, Asparagus, Allium. 5

Die Verwendung der erfindungsgemäßen Wirkstoffe ist jedoch keineswegs auf diese Gattungen beschränkt, sondern erstreckt sich in gleicher Weise auch auf andere Pflanzen.

Die Verbindungen eignen sich in Abhängigkeit von der Konzentration zur Totalunkrautbekämpfung z. B. auf Industrie- und Gleisanlagen und auf Wegen und Plätzen mit und ohne Baumbewuchs. Ebenso können die Verbindungen zur Unkrautbekämpfung in Dauerkulturen, z. B. Forst, Ziergehölz-, Obst, Wein-, Citrus-, Nuß-, Bananen-, Kaffee-, Tee-, Gummi-, Ölpalm-, Kakao-, Beerenfrucht- und Hopfenanlagen, auf Zier- und Sportrasen und Weideflächen und zur selektiven Unkrautbekämpfung in einjährigen Kulturen eingesetzt werden. 10

Die erfindungsgemäßen Wirkstoffe eignen sich sehr gut zur selektiven Bekämpfung monokotyler Unkräuter in dikotylen Kulturen im Vor- und Nachlaufverfahren. Sie können beispielsweise in Baumwolle oder Zuckerrüben mit sehr gutem Erfolg zur Bekämpfung von Schadgräser eingesetzt werden. 15

Die Wirkstoffe können in die üblichen Formulierungen überführt werden, wie Lösungen, Emulsionen, Spritzpulver, Suspensionen, Pulver, Stäubemittel, Pasten, lösliche Pulver, Granulate, Suspensions-Emulsions-Konzentrate, Wirkstoff-imprägnierte Natur- und synthetische Stoffe sowie Feinstverkapselungen in polymeren Stoffen.

Diese Formulierungen werden in bekannter Weise hergestellt, z. B. durch Vermischen der Wirkstoffe mit Streckmitteln, also flüssigen Lösungsmitteln und/oder festen Trägerstoffen, gegebenenfalls unter Verwendung von oberflächenaktiven Mitteln, also Emulgiermitteln und/oder Dispergiermitteln und/oder schaumerzeugenden Mitteln. 20

Im Falle der Benutzung von Wasser als Streckmittel können z. B. auch organische Lösungsmittel als Hilfslösungsmittel verwendet werden. Als flüssige Lösungsmittel kommen im wesentlichen in Frage: Aromaten, wie Xylol, Toluol, oder Alkyl-naphthaline, chlorierte Aromaten und chlorierte aliphatische Kohlenwasserstoffe, wie Chlorbenzole, Chlorethylene oder Methylenchlorid, aliphatische Kohlenwasserstoffe, wie Cyclohexan oder Paraffine, z. B. Erdölfraktionen, mineralische und pflanzliche Öle, Alkohole, wie Butanol oder Glykol sowie deren Ether und Ester, Ketone wie Aceton, Methylethylketon, Methylisobutylketon oder Cyclohexanon, stark polare Lösungsmittel, wie Dimethylformamid und Dimethylsulfoxid, sowie Wasser. 25

Als feste Trägerstoffe kommen in Frage:

z. B. Ammoniumsalze und natürliche Gesteinsmehle, wie Kaoline, Tonerden, Talkum, Kreide, Quarz, Attapulgit, Montmorillonit oder Diatomeenerde und synthetische Gesteinsmehle, wie hochdisperse Kieselsäure, Aluminiumoxid und Silikate, als feste Trägerstoffe für Granulate kommen in Frage: z. B. gebrochene und fraktionierte natürliche Gesteine wie Calcit, Marmor, Bims, Sepiolith, Dolomit sowie synthetische Granulate aus anorganischen und organischen Mehlen sowie Granulate aus organischem Material wie Sägemehl, Kokosnußschalen, Maiskolben und Tabakstengeln; als Emulgier- und/oder schaumerzeugende Mittel kommen in Frage: z. B. nichtionogene und anionische Emulgatoren, wie Polyoxyethylen-Fettsäure-Ester, Polyoxyethylen-Fettalkohol-Ether, z. B. Alkylaryl-polyglykolether, Alkylsulfonate, Alkylsulfate, Arylsulfonate sowie Einweißhydrolysate; als Dispergiermittel kommen in Frage: z. B. Lignin-Sulfitablaugen und Methylcellulose. 30

Es können in den Formulierungen Haftmittel wie Carboxymethylcellulose, natürliche und synthetische pulvrige, körnige oder latexförmige Polymere verwendet werden, wie Gummiarabicum, Polyvinylalkohol, Polyvinylacetat, sowie natürliche Phospholipide, wie Kephalline und Lecithine und synthetische Phospholipide. Weitere Additive können mineralische und vegetabile Öle sein. 35

Es können Farbstoffe wie anorganische Pigmente, z. B. Eisenoxid, Titanoxid, Ferrocyanblau und organische Farbstoffe, wie Alizarin-, Azo- und Metallphthalocyaninfarbstoffe und Spurennährstoffe wie Salze von Eisen, Mangan, Bor, Kupfer, Kobalt, Molybdän und Zink verwendet werden. 40

Die Formulierungen enthalten im allgemeinen zwischen 0,1 und 95 Gew.-% Wirkstoff, vorzugsweise zwischen 0,5 und 90%. 45

Der erfindungsgemäße Wirkstoff kann in seinen handelsüblichen Formulierungen sowie in den aus diesen Formulierungen bereiteten Anwendungsformen in Mischung mit anderen Wirkstoffen, wie Insektiziden, Lockstoffen, Sterilantien, Akariziden, Nematiziden, Fungiziden, wachstumsregulierenden Stoffen oder Herbiziden vorliegen. Zu den Insektiziden zählen beispielsweise Phosphorsäureester, Carbamate, Carbonsäureester, chlorierte Kohlenwasserstoffe, Phenylharnstoffe, durch Mikroorganismen hergestellte Stoffe u. a. 50

Besonders günstige Mischpartner sind z. B. die folgenden: 55

Fungizide

2-Aminobutan; 2-Anilino-4-methyl-6-cyclopropyl-pyrimidin; 2',6'-Dibromo-2-methyl-4'-trifluoromethoxy-4'-trifluoro-methyl-1,3-thiazol-5-carboxanilid; 2,6-Dichloro-N-(4-trifluoromethylbenzyl)-benzamid; (E)-2-Methoxyimino-N-methyl-2-(2-phenoxyphenyl)-acetamid; 8-Hydroxyquinolinsulfat; Methyl-(E)-2-[2-[6-(2-cyanophenoxy)-pyrimidin-4-yloxy]-phenyl]-3-methoxyacrylat; Methyl-(E)-methoximino-[alpha-(o-tolyloxy)-o-tolyl]acetat; 2-Phenylphenol (OPP), Aldimorph, Ampropylfos, Anilazin, Azaconazol, Benalaxyl, Benodanil, Benomyl, Binapacryl, Biphenyl, Bitertanol, Blasticidin-S, Bromuconazole, Bupirimate, Butiobate, 65
 Calciumpolysulfid, Captafol, Captan, Carbendazim, Carboxin, Chinomethionat (Quinomethionat), Chloroneb, Chloropicrin, Chlorothalonil, Chlozolinal, Cufraneb, Cymoxanil, Cyproconazole, Cyprofuram, Dichlorophen, Diclobutrazol, Diclofluanid, Diclomezin, Dicloran, Diethofencarb, Difenconazol, Dimethirimol,

Dimethomorph, Diniconazol, Dinocap, Diphenylamin, Dipyrithion, Ditalimfos, Dithianon, Dodine, Drazoxolon, Edifenphos, Epoxyconazole, Ethirimol, Etridiazol, Fenarimol, Fenbuconazole, Fenfuram, Fenitropan, Fenciclonil, Fenpropidin, Fenpropimorph, Fentinacetat, Fentinhydroxyd, Ferbam, Ferimzone, Fluazinam, Fludioxonil, Fluoromide, Fluquinconazole, Flusilazole, Flusulfamide, Flutolanil, Flutriafo, Folpet, Fosetyl-Aluminium, Fthalide, Fuberidazol, Furalaxyl, Furmecyclo, Guazatine, Hexachlorobenzol, Hexaconazol, Hymexazol, Imazalil, Imibenconazol, Iminoctadin, Iprobenfos (IBP), Iprodion, Isoprothiolan, Kasugamycin, Kupfer-Zubereitungen, wie: Kupferhydroxid, Kupfernaphthenat, Kupferoxychlorid, Kupfersulfat, Kupferoxid, Oxin-Kupfer und Bordeaux-Mischung, Mancopper, Mancozeb, Maneb, Mepanipyrim, Mepronil, Metalaxyl, Metconazol, Methasulfocarb, Methfuroxam, Metiram, Metsulfövox, Myclobutanil, Nickel-dimethyldithiocarbamat, Nitrothal-isopropyl, Nuarimol, Ofurace, Oxadixyl, Oxamocarb, Oxycarboxin, Pefurazoat, Penconazol, Pencycuron, Phosdiphen, Phthalid, Pimaricin, Piperalin, Polycarbamate, Polyoxin, Probenazol, Prochloraz, Procymidon, Propamocarb, Propiconazole, Propineb, Pyrazophos, Pyrifenox, Pyrimethanil, Pyroquilon, Quintozen (PCNB), Schwefel und Schwefel-Zubereitungen, Tebuconazol, Tecloftalam, Tecnazen, Tetraconazol, Thiabendazol, Thicyofen, Thiophanat-methyl, Thiram, Tolclophos-methyl, Tolyfluanid, Triadimefon, Triadimenol, Triazoxid, Trichlamid, Tricyclazol, Tridemorph, Trifluzimol, Triforin, Triticonazol, Validamycin A, Vinclozolin, Zineb, Ziram

Bakterizide

Bronopol, Dichlorophen, Nitrapyrin, Nickel-Dimethyldithiocarbamat, Kasugamycin, Oethilinin, Furancarbonsäure, Oxytetracyclin, Probenazol, Streptomycin, Tecloftalam, Kupfersulfat und andere Kupfer-Zubereitungen.

Insektizide/Akarizide/Nematizide

Abamectin, Abamectin, AC 303 630, Acephat, Acrinathrin, Alanycarb, Aldicarb, Alphamethrin, Amitraz, Avermectin, AZ 60541, Azadirachtin, Azinphos A, Azinphos M, Azocyclotin, Bacillus thuringiensis, Bendiocarb, Benfuracarb, Bensultap, Betacyluthrin, Bifenthrin, BPMC, Brofenprox, Bromophos A, Bufencarb, Buprofezin, Butocarbocin, Butylpyridaben, Cadusafos, Carbaryl, Carbofuran, Carbophenothion, Carbosulfan, Cartap, CGA 157 419, CGA 184699, Chloethocarb, Chlorethoxyfos, Chlorfenvinphos, Chlorfluazuron, Chlormephos, Chlorpyrifos, Chlorpyrifos M, Cis-Resmethrin, Clocythrin, Clofentezin, Cyanophos, Cycloprothrin, Cyfluthrin, Cyhalothrin, Cyhexatin, Cypermethrin, Cyromazin, Deltamethrin, Demeton M, Demeton S, Demeton-S-methyl, Diafenthiuron, Diazinon, Dichlofenthion, Dichlorvos, Dicliphos, Dicrotophos, Diethion, Diflubenzuron, Dimethoat, Dimethylvinphos, Dioxathion, Disulfoton, Edifenphos, Emamectin, Esfenvalerat, Ethiofencarb, Ethion, Ethofenprox, Ethoprophos, Etrimphos, Fenamiphos, Fenazaquin, Fenbutatinoxid, Fenitrothion, Fenobucarb, Fenothiocarb, Fenoxycarb, Fenpropathrin, Fenpyrad, Fenpyroximat, Fenthion, Fenvalerate, Fipronil, Fluazinam, Flucyclohexuron, Flucythrinate, Flufenoxuron, Flufenprox, Fluvalinate, Fonophos, Formothion, Fosthiat, Fubfenprox, Furathiocarb, HCH, Heptenophos, Hexaflumuron, Hexythiazox, Imidacloprid, Iprobenfos, Isazophos, Isofenphos, Isoprocab, Isoxathion, Ivermectin, Lambda-cyhalothrin, Lufenuron, Malathion, Mecarbam, Mervinphos, Mesulfenphos, Metaldehyd, Methacrifos, Methamidophos, Methidathion, Methiocarb, Methomyl, Metolcarb, Milbemectin, Monocrotophos, Moxidectin, Naled, NC 184, NI 25, Nitenpyram, Omethoat, Oxamyl, Oxydemeton M, Oxydeprofos, Parathion A, Parathion M, Permethrin, Phenthoat, Phorath, Phosalon, Phosmet, Phosphamidon, Phoxim, Pirimicarb, Pirimiphos M, Primiphos A, Profenofos, Promecarb, Propaphos, Propoxur, Prothiofos, Prothoat, Pymetrozin, Pyrachlophos, Pyradaphenthion, Pyresmethrin, Pyrethrum, Pyridaben, Pyrimidifen, Pyriproxifen, Quinalphos, RH 5992, Salithion, Sebufos, Silafluofen, Sulfotep, Sulprofos, Tebufenozyd, Tebufenpyrad, Tebupirimphos, Teflubenzuron, Tefluthrin, Temephos, Terbam, Terbufos, Tetraclorvinphos, Thiafenox, Thiodicarb, Thiofanox, Thiomethon, Thionazin, Thuringiensin, Tralomethrin, Triarathen, Triazophos, Triazuron, Trichlorfon, Triflumuron, Trimethacarb, Vamidothion, XMC, Xylcarb, YI 5301/5302, Zetamethrin.

Herbizide

Beispielsweise Anilide, wie z. B. Diflufenican und Propanil; Arylcarbonsäuren, wie z. B. Dichlorpicolinsäure, Dicamba und Picloram; Aryloxyalkansäuren, wie z. B. 2,4 D, 2,4 DB, 2,4 DP, Fluroxypyr, MCPA, MCPP und

Triclopyr; Aryloxy-phenoxyalkansäureester, wie z. B. Diclofop-methyl, Fenoxaprop-ethyl, Fluazifop-butyl, Haloxyfop-methyl und Quizalofop-ethyl; Azinone, wie z. B. Chloridazon und Norflurazon; Carbamate, wie z. B. Chlorpropham, Desmedipham, Phenmedipham und Propham; Chloracetanilide, wie z. B. Alachlor, Acetochlor, Butachlor, Metazachlor, Metolachlor, Pretilachlor und Propachlor; Dinitroaniline, wie z. B. Oryzalin, Pendimethalin und Trifluralin; Diphenylether, wie z. B. Acifluorfen, Bifenox, Fluoroglycofen, Fomesafen, Halosafen, Lactofen und Oxyfluorfen; Harnstoffe, wie z. B. Chlortoluron, Diuron, Fluometuron, Isoproturon, Linuron und Methabenzthiazuron; Hydroxylamine, wie z. B. Alloxidim, Clethodim, Cycloxydim, Sethoxydim und Tralkoxydim; Imidazolinone, wie z. B. Imazethapyr, Imazamethabenz, Imazapyr und Imazaquin; Nitrile, wie z. B. Bromoxynil, Dichlobenil und Ioxynil; Oxyacetamide, wie z. B. Mefenacet; Sulfonylharnstoffe, wie z. B. Amidosulfuron, Bensulfuron-methyl, Chlorimuron-ethyl, Chlorsulfuron, Cinosulfuron, Metsulfuron-methyl, Nicosulfuron, Primisulfuron, Pyrazosulfuronethyl, Thifensulfuron-methyl, Triasulfuron und Tribenuron-methyl; Thiocarbamate, wie z. B. Butylate, Cycloate, Diallylate, EPTC, Esprocarb, Molinate, Prosulfocarb, Thiobencarb und Triallate; Triazine, wie z. B. Atrazin, Cyanazin, Simazin, Simetryne, Terbutryne und Terbutylazin; Triazinone, wie z. B. Hexazinon, Metamitron und Metribuzin; Sonstige, wie z. B. Aminoatriazol, Benfuresate, Bentazone, Cinmethylin, Clomazone, Clopyralid, Difenzoquat, Dithiopyr, Ethofumesate, Fluorochloridone, Glufosinate, Glyphosate, Isoxaben, Pyridate, Quinchlorac, Quinmerac, Sulphosate und Tridiphane.

Der erfindungsgemäße Wirkstoff kann ferner in seinen handelsüblichen Formulierungen sowie in den aus diesen Formulierungen bereiteten Anwendungsformen in Mischung mit Synergisten vorliegen. Synergisten sind Verbindungen, durch die die Wirkung der Wirkstoffe gesteigert wird, ohne daß der zugesetzte Synergist selbst aktiv wirksam sein muß.

Der Wirkstoffgehalt der aus den handelsüblichen Formulierungen bereiteten Anwendungsformen kann in weiten Bereichen variieren. Die Wirkstoffkonzentration der Anwendungsformen kann von 0,0000001 bis zu 95 Gew.-% Wirkstoff, vorzugsweise zwischen 0,0001 und 1 Gew.-% liegen.

Die Anwendung geschieht in einer den Anwendungsformen angepaßten üblichen Weise.

Bei der Anwendung gegen Hygiene- und Vorratsschädlinge zeichnet sich der Wirkstoff durch eine hervorragende Residualwirkung auf Holz und Ton sowie durch eine gute Alkalistabilität auf gekalkten Unterlagen aus.

Die erfindungsgemäßen Wirkstoffe wirken nicht nur gegen Pflanzen-, Hygiene- und Vorratsschädlinge, sondern auch auf dem veterinärmedizinischen Sektor gegen tierische Parasiten (Ektoparasiten) wie Schildzecken, Lederzecken, Räude milben, Laufmilben, Fliegen (stechend und leckend), parasitierende Fliegenlarven, Läuse, Haarlinge, Federlinge und Flöhe. Zu diesen Parasiten gehören:

Aus der Ordnung der Anoplurida z. B. *Haematopinus* spp., *Linognathus* spp., *Pediculus* spp., *Phthirus* spp., *Solenopotes* spp.

Aus der Ordnung der Mallophagida und den Unterordnungen Amblycerina sowie Ischnocerina z. B. *Trimenopon* spp., *Menopon* spp., *Trinoton* spp., *Bovicola* spp., *Werneckiella* spp., *Lepikentron* spp., *Damalina* spp., *Trichodectes* spp., *Felicola* spp.

Aus der Ordnung Diptera und den Unterordnungen Nematocera sowie Brachycera z. B. *Aedes* spp., *Anopheles* spp., *Culex* spp., *Simulium* spp., *Eusimulium* spp., *Phlebotomus* spp., *Lutzomyia* spp., *Culicoides* spp., *Chrysops* spp., *Hybomitra* spp., *Atylotus* spp., *Tabanus* spp., *Haematopota* spp., *Philipomyia* spp., *Braula* spp., *Musca* spp., *Hydrotaea* spp., *Stomoxys* spp., *Haematobia* spp., *Morelia* spp., *Fannia* spp., *Glossina* spp., *Calliphora* spp., *Lucilia* spp., *Chrysomyia* spp., *Wohlfahrtia* spp., *Sarcophaga* spp., *Oestrus* spp., *Hypoderma* spp., *Gasterophilus* spp., *Hippobosca* spp., *Lipoptena* spp., *Melophagus* spp.

Aus der Ordnung der Siphonaptera z. B. *Pulex* spp., *Ctenocephalides* spp., *Xenopsylla* spp., *Ceratophyllus* spp.

Aus der Ordnung der Heteroptera z. B. *Cimex* spp., *Triatoma* spp., *Rhodnius* spp., *Panstrongylus* spp.

Aus der Ordnung der Blattaria z. B. *Blatta orientalis*, *Periplaneta americana*, *Blattella germanica*, *Supella* spp.

Aus der Unterklasse der Acaria (Acarida) und den Ordnungen der Meta- sowie Mesostigmata z. B. *Argas* spp., *Ornithodoros* spp., *Otobius* spp., *Ixodes* spp., *Amblyomma* spp., *Boophilus* spp., *Dermacentor* spp., *Haemaphysalis* spp., *Hyalomma* spp., *Rhipicephalus* spp., *Dermanyssus* spp., *Raillietia* spp., *Pneumonyssus* spp., *Sternostoma* spp., *Varroa* spp.

Aus der Ordnung der Actinieda (Prostigmata) und Acaridida (Astigmata) z. B. *Acarapis* spp., *Cheyletiella* spp., *Ornithocheyletiella* spp., *Myobia* spp., *Psorergates* spp., *Demodex* spp., *Trombicula* spp., *Lisrophorus* spp., *Acarus* spp., *Tyrophagus* spp., *Caloglyphus* spp., *Hypodectes* spp., *Pterolichus* spp., *Psoroptes* spp., *Chorioptes* spp., *Otodectes* spp., *Sarcoptes* spp., *Notoedres* spp., *Knemidocoptes* spp., *Cytodites* spp., *Laminosioptes* spp.

Beispielsweise zeigen sie eine hervorragende Wirksamkeit gegen *Boophilus microplus* und *Lucilia cuprina*.

Die erfindungsgemäßen Wirkstoffe der Formel (I) eignen sich auch zur Bekämpfung von Arthropoden, die landwirtschaftliche Nutztiere, wie z. B. Rinder, Schafe, Ziegen, Pferde, Schweine, Esel, Kamele, Büffel, Kaninchen, Hühner, Puten, Enten, Gänse, Bienen, sonstige Haustiere wie z. B. Hunde, Katzen, Stubenvögel, Aquarienfische sowie sogenannte Versuchstiere, wie z. B. Hamster, Meerschweinchen, Ratten und Mäuse befallen. Durch die Bekämpfung dieser Arthropoden sollen Todesfälle und Leistungsminderungen (bei Fleisch, Milch, Wolle, Häuten, Eiern, Honig usw.) vermindert werden, so daß durch den Einsatz der erfindungsgemäßen Wirkstoffe eine wirtschaftlichere und einfachere Tierhaltung möglich ist.

Die Anwendung der erfindungsgemäßen Wirkstoffe geschieht im Veterinärsektor in bekannter Weise durch enterale Verabreichung in Form von beispielsweise Tabletten, Kapseln, Tränken, Drenchen, Granulaten, Pasten, Boli, des feed-through-Verfahrens, von Zäpfchen, durch parenterale Verabreichung, wie zum Beispiel durch Injektionen (intramuskulär, subcutan, intravenös, intraperitoneal u. a.), Implantate, durch nasale Applikation, durch dermale Anwendung in Form beispielsweise des Tauchens oder Badens (Dippen), Sprühens (Spray), Aufgießens (Pour-on und Spot-on), des Waschens, des Einpuderns sowie mit Hilfe von wirkstoffhaltigen Formkörpern, wie Halsbändern, Ohrmarken, Schwanzmarken, Gliedmaßenbändern, Halftern, Markierungsvorrich-

tungen usw.

Bei der Anwendung für Vieh, Geflügel, Haustiere etc. kann man die Wirkstoffe der Formel (I) als Formulierungen (beispielsweise Pulver, Emulsionen, fließfähige Mittel), die die Wirkstoffe in einer Menge von 1 bis 80 Gew.-% enthalten, direkt oder nach 100 bis 10 000facher Verdünnung anwenden oder sie als chemisches Bad verwenden.

Außerdem wurde gefunden, daß die erfindungsgemäßen Verbindungen der Formel 1 eine hohe insektizide Wirkung gegen Insekten zeigen, die technische Materialien zerstören.

Beispielhaft und vorzugsweise — ohne jedoch zu limitieren — seien die folgenden Insekten genannt:

Käfer wie

- 10 *Hylotrupes bajulus*, *Chlorophorus pilosis*, *Anobium punctatum*, *Xestobium rufovillosum*, *Ptilinus pecticornis*, *Dendrobium pertinex*, *Ernobius mollis*, *Priobium carpinii*, *Lyctus brunneus*, *Lyctus africanus*, *Lyctus planicollis*, *Lyctus linearis*, *Lyctus pubescens*, *Trogoxylon aequale*, *Minthes rugicollis*, *Xyleborus spec.* *Tryptodendron spec.* *Apate monachus*, *Bostrychus capucinus*, *Heterobostrychus brunneus*, *Sinoxylon spec.* *Dinoderus minutus*.

Hautflügler wie

- 15 *Sirex juvenecus*, *Urocerus gigas*, *Urocerus gigas taignus*, *Urocerus augur*.

Termiten wie

Kaloterme flavicollis, *Cryptotermes brevis*, *Heterotermes indicola*, *Reticulitermes flavipes*, *Reticulitermesantonensis*, *Reticulitermes lucifugus*, *Mastotermes darwiniensis*, *Zootermopsis nevadensis*, *Coptotermes formosanus*.

- 20 Borstenschwänze wie

Lepisma saccharina.

Unter technischen Materialien sind im vorliegenden Zusammenhang nicht-lebende Materialien zu verstehen, wie vorzugsweise Kunststoffe, Klebstoffe, Leime, Papiere und Kartone, Leder, Holz und Holzverarbeitungsprodukte und Anstrichmittel.

- 25 Ganz besonders bevorzugt handelt es sich bei dem vor Insektenbefall zu schützenden Material um Holz und Holzverarbeitungsprodukte.

Unter Holz und Holzverarbeitungsprodukten, welche durch das erfindungsgemäße Mittel bzw. dieses enthaltende Mischungen geschützt werden kann, ist beispielhaft zu verstehen: Bauholz, Holzbalken, Eisenbahnschwellen, Brückenteile, Bootsstege, Holzfahrzeuge, Kisten, Paletten, Container, Telefonmasten, Holzverkleidungen, Holzfenster und -türen, Sperrholz, Spanplatten, Tischlerarbeiten oder Holzprodukte, die ganz allgemein beim Hausbau oder in der Bautischlerei Verwendung finden.

Die Wirkstoffe können als solche, in Form von Konzentraten oder allgemein üblichen Formulierungen wie Pulver, Granulate, Lösungen, Suspensionen, Emulsionen oder Pasten angewendet werden.

- 35 Die genannten Formulierungen können in an sich bekannter Weise hergestellt werden, z. B. durch Vermischen der Wirkstoffe mit mindestens einem Lösungs- bzw. Verdünnungsmittel, Emulgator, Dispergier- und/oder Binde- oder Fixiermittel, Wasser-Repellent, gegebenenfalls Sikkative und UV-Stabilisatoren und gegebenenfalls Farbstoffen und Pigmenten sowie weiteren Verarbeitungshilfsmitteln.

Die zum Schutz von Holz und Holzwerkstoffen verwendeten insektiziden Mittel oder Konzentrate enthalten den erfindungsgemäßen Wirkstoff in einer Konzentration von 0,0001 bis 95 Gew.-%, insbesondere 0,001 bis 60 Gew.-%.

- 40 Die Menge der eingesetzten Mittel bzw. Konzentrate ist von der Art und dem Vorkommen der Insekten und von dem Medium abhängig. Die optimale Einsatzmenge kann bei der Anwendung jeweils durch Testreihen ermittelt werden. Im allgemeinen ist es jedoch ausreichend 0,0001 bis 20 Gew.-%, vorzugsweise 0,001 bis 10 Gew.-%, des Wirkstoffs, bezogen auf das zu schützende Material, einzusetzen.

- 45 Als Lösungs- und/oder Verdünnungsmittel dient ein organisch-chemisches Lösungsmittel oder Lösungsmittelgemisch und/oder ein öliges oder öartiges schwer flüchtiges organisch-chemisches Lösungsmittel oder Lösungsmittelgemisch und/oder ein polares organisch-chemisches Lösungsmittel oder Lösungsmittelgemisch und/oder Wasser und gegebenenfalls einen Emulgator und/oder Netzmittel.

- 50 Als organisch-chemische Lösungsmittel werden vorzugsweise ölige oder öartige Lösungsmittel mit einer Verdunstungszahl über 35 und einem Flammpunkt oberhalb 30°C, vorzugsweise oberhalb 45°C, eingesetzt. Als derartige schwerflüchtige, wasserunlösliche, ölige und öartige Lösungsmittel werden entsprechende Mineralöle oder deren Aromatenfraktionen oder mineralöhlhaltige Lösungsmittelgemische, vorzugsweise Testbenzin, Petroleum und/oder Alkylbenzol verwendet.

- 55 Vorteilhaft gelangen Mineralöle mit einem Siedebereich von 170 bis 220°C, Testbenzin mit einem Siedebereich von 170 bis 220°C, Spindelöl mit einem Siedebereich von 250 bis 350°C, Petroleum bzw. Aromaten vom Siedebereich von 160 bis 280°C, Terpentinöl und dgl. zum Einsatz.

- 60 In einer bevorzugten Ausführungsform werden flüssige aliphatische Kohlenwasserstoffe mit einem Siedebereich von 180 bis 210°C oder hochsiedende Gemische von aromatischen und aliphatischen Kohlenwasserstoffen mit einem Siedebereich von 180 bis 220°C und/oder Spindelöl und/oder Monochlornaphthalin, vorzugsweise α -Monochlornaphthalin, verwendet.

- Die organischen schwerflüchtigen öligen oder öartigen Lösungsmittel mit einer Verdunstungszahl über 35 und einem Flammpunkt oberhalb 30°C, vorzugsweise oberhalb 45°C, können teilweise durch leicht oder mittelflüchtige organisch-chemische Lösungsmittel ersetzt werden, mit der Maßgabe, daß das Lösungsmittelgemisch ebenfalls eine Verdunstungszahl über 35 und einen Flammpunkt oberhalb 30°C, vorzugsweise oberhalb 45°C, aufweist und daß das Insektizid-Fungizid-Gemisch in diesem Lösungsmittelgemisch löslich oder emulgierbar ist.

Nach einer bevorzugten Ausführungsform wird ein Teil des organisch-chemischen Lösungsmittel oder Lösungsmittelgemisches oder ein aliphatisches polares organisch-chemisches Lösungsmittel oder Lösungsmittel-

gemisch ersetzt. Vorzugsweise gelangen Hydroxyl- und/oder Ester- und/oder Ethergruppen enthaltende aliphatische organisch-chemische Lösungsmittel wie beispielsweise Glycolether, Ester oder dgl. zur Anwendung.

Als organisch-chemische Bindemittel werden im Rahmen der vorliegenden Erfindung die an sich bekannten wasserverdünnbaren und/oder in den eingesetzten organisch-chemischen Lösungsmitteln löslichen oder dispergier- bzw. emulgierbaren Kunstharze und/oder bindende trocknende Öle, insbesondere Bindemittel bestehend aus oder enthaltend ein Acrylatharz, ein Vinylharz, z. B. Polyvinylacetat, Polyesterharz, Polykondensations- oder Polyadditionsharz, Polyurethanharz, Alkydharz bzw. modifiziertes Alkydharz, Phenolharz, Kohlenwasserstoffharz wie Inden-Cumaronharz, Siliconharz, trocknende pflanzliche und/oder trocknende Öle und/oder physikalisch trocknende Bindemittel auf der Basis eines Natur- und/oder Kunstharzes verwendet.

Das als Bindemittel verwendete Kunstharz kann in Form einer Emulsion, Dispersion oder Lösung, eingesetzt werden. Als Bindemittel können auch Bitumen oder bituminöse Substanzen bis zu 10 Gew.-%, verwendet werden. Zusätzlich können an sich bekannte Farbstoffe, Pigmente, wasserabweisende Mittel, Geruchskorrigentien und Inhibitoren bzw. Korrosionsschutzmittel und dgl. eingesetzt werden.

Bevorzugt ist gemäß der Erfindung als organisch-chemische Bindemittel mindestens ein Alkydharz bzw. modifiziertes Alkydharz und/oder ein trocknendes pflanzliches Öl im Mittel oder im Konzentrat enthalten. Bevorzugt werden gemäß der Erfindung Alkydharze mit einem Ölgehalt von mehr als 45 Gew.-%, vorzugsweise 50 bis 68 Gew.-%, verwendet.

Das erwähnte Bindemittel kann ganz oder teilweise durch ein Fixierungsmittel(gemisch) oder ein Weichmacher(gemisch) ersetzt werden. Diese Zusätze sollen einer Verflüchtigung der Wirkstoffe sowie einer Kristallisation bzw. Ausfällen vorbeugen. Vorzugsweise ersetzen sie 0,01 bis 30% des Bindemittels (bezogen auf 100% des eingesetzten Bindemittels).

Die Weichmacher stammen aus den chemischen Klassen der Phthalsäureester wie Dibutyl-, Dioctyl- oder Benzylbutylphthalat, Phosphorsäureester wie Tributylphosphat, Adipinsäureester wie Di-(2-ethylhexyl)-adipat, Stearate wie Butylstearat oder Amylstearat, Oleate wie Butyloleat, Glycerinether oder höhermolekulare Glykolether, Glycerinester sowie p-Toluolsulfonsäureester.

Fixierungsmittel basieren chemisch auf Polyvinylalkylethern wie z. B. Polyvinylmethylether oder Ketonen wie Benzophenon, Ethylenbenzophenon.

Als Lösungs- bzw. Verdünnungsmittel kommt insbesondere auch Wasser in Frage, gegebenenfalls in Mischung mit einem oder mehreren der oben genannten organisch-chemischen Lösungs- bzw. Verdünnungsmittel, Emulgatoren und Dispergatoren.

Ein besonders effektiver Holzschutz wird durch großtechnische Imprägnierverfahren, z. B. Vakuum, Doppelvakuum oder Druckverfahren, erzielt.

Die anwendungsfertigen Mittel können gegebenenfalls noch weitere Insektizide und gegebenenfalls noch ein oder mehrere Fungizide enthalten.

Als zusätzliche Zumischpartner kommen vorzugsweise die in der WO 94/29 268 genannten Insektizide und Fungizide in Frage. Die in diesem Dokument genannten Verbindungen sind ausdrücklicher Bestandteil der vorliegenden Anmeldung.

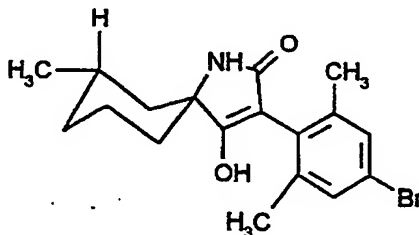
Als ganz besonders bevorzugte Zumischpartner können Insektizide, wie Chlorpyrifos, Phoxim, Silafluofin, Alphamethrin, Cyfluthrin, Cypermethrin, Deltamethrin, Permethrin, Imidacloprid, M-25, Flufenoxuron, Hexaflumuron und Triflumuron,

sowie Fungizide wie Epoxyconazole, Hexaconazole, Azaconazole, Propiconazole, Tebuconazole, Cyproconazole, Metconazole, Imazalil, Dichlorfluanid, Tolyfluanid, 3-Iod-2-propinyl-butylcarbammat, N-Octyl-isothiazolin-3-on und 4,5-Dichlor-N-octylisothiazolin-3-on, sein.

Die Herstellung und die Verwendung der erfindungsgemäßen Wirkstoffe gehen aus den nachfolgenden Beispielen hervor.

Herstellungsbeispiele

Beispiel (I-1-a-1)

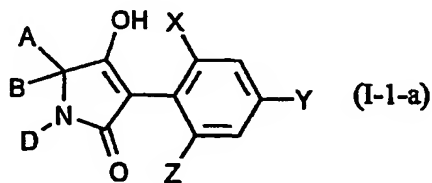


Zu 20,42 g (0,181 Mol) Kalium-tert.-butylat in 70 ml absolutem Tetrahydrofuran (THF) tropft man bei Rückflußtemperatur 32,6 g der Verbindung gemäß Beispiel (II-1), gelöst in 200 ml absolutem Toluol, und rührt noch 1,5 Stunden bei dieser Temperatur.

Zur Aufarbeitung verdünnt man mit Wasser, trennt die Phasen, extrahiert die Toluolphase mit Wasser und säuert die vereinten wäßrigen Phasen mit konz. HCl an. Das Produkt wird abgesaugt, gewaschen und getrocknet und schließlich in Methyl-tert.-butyl-(MTB)-ether/n-Hexan verrührt, abgesaugt und getrocknet.

Ausbeute: 20,6 g (68% der Theorie); Fp.: > 220°C.
 Analog zu Beispiel (I-1-a-1) bzw. gemäß den allgemeinen Angaben zur Herstellung wurden die in der nachfolgenden Tabelle 21 aufgeführten Verbindungen der Formel (I-1-a) erhalten.

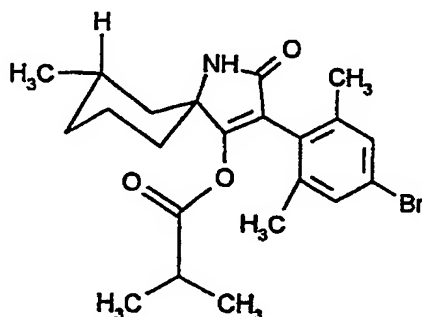
Tabelle 21



| Bsp.- Nr. | X | Y | Z | B | A | D | Fp.: °C | Iso- mer |
|--------------|-------------------------------|-----------------|-----------------|--|---------------------------------|---|------------|-------------|
| I-1-a-2 | CH ₃ | Br | CH ₃ | -(CH ₂) ₂ -CHCH ₃ -(CH ₂) ₂ - | | H | 211 | β |
| I-1-a-3 | CH ₃ | Br | CH ₃ | -(CH ₂) ₂ -O-(CH ₂) ₂ - | | H | 201 | - |
| I-1-a-4 | CH ₃ | Br | CH ₃ | CH ₃ | i-C ₃ H ₇ | H | 183 | - |
| I-1-a-5 | CH ₃ | CH ₃ | Br | -(CH ₂) ₂ -CHCH ₃ -(CH ₂) ₂ - | | H | >220 | β |
| I-1-a-6 | CH ₃ | CH ₃ | Br | -(CH ₂) ₃ -CHCH ₃ -CH ₂ - | | H | 196 | β |
| I-1-a-7 | CH ₃ | CH ₃ | Br | -(CH ₂) ₂ -O-(CH ₂) ₂ - | | H | >220 | - |
| I-1-a-8 | CH ₃ | CH ₃ | Br | CH ₃ | i-C ₃ H ₇ | H | 194 | - |
| I-1-a-9 | CH ₃ | CH ₃ | Cl | -(CH ₂) ₂ -CHCH ₃ -(CH ₂) ₂ - | | H | >220 | β |
| I-1-a-10 | C ₂ H ₅ | Br | CH ₃ | -(CH ₂) ₂ -CHCH ₃ -(CH ₂) ₂ - | | H | >220 | β |

| Bsp.-Nr. | X | Y | Z | B | A | D | Fp.: °C | Iso- mer |
|----------|-------------------------------|-----------------|-------------------------------|---|--|---------------------------------|------------|-------------|
| I-1-a-11 | CH ₃ | CH ₃ | Br | -(CH ₂) ₂ -CHOCH ₃ -(CH ₂) ₂ - | | H | 124 | β |
| I-1-a-12 | CH ₃ | CH ₃ | Br | CH ₃ | CH ₃ | H | >220 | - |
| I-1-a-13 | CH ₃ | CH ₃ | Br | H | -CH ₂ -CHCH ₃ -CHCH ₃ - | | >220 | cis |
| I-1-a-14 | CH ₃ | CH ₃ | Br | H | -CH ₂ -CHCH ₃ -CHCH ₃ - | | >220 | trans |
| I-1-a-15 | CH ₃ | CH ₃ | Br | H | -CH ₂ -S-CH ₂ -CH ₂ - | | >220 | - |
| I-1-a-16 | CH ₃ | CH ₃ | Br | H | -(CH ₂) ₄ - | | >220 | - |
| I-1-a-17 | CH ₃ | CH ₃ | Br | H | H | i-C ₃ H ₇ | >220 | - |
| I-1-a-18 | CH ₃ | Br | CH ₃ | -(CH ₂) ₂ -CHOCH ₃ -(CH ₂) ₂ - | | H | >220 | β |
| I-1-a-19 | C ₂ H ₅ | Br | CH ₃ | -(CH ₂) ₂ -O-(CH ₂) ₂ - | | H | >220 | - |
| I-1-a-20 | C ₂ H ₅ | Br | C ₂ H ₅ | -(CH ₂) ₂ -CHCH ₃ -(CH ₂) ₂ - | | H | >220 | β |
| I-1-a-21 | CH ₃ | Cl | CH ₃ | -(CH ₂) ₂ -CHCH ₃ -(CH ₂) ₂ - | | H | >220 | β |
| I-1-a-22 | CH ₃ | Cl | CH ₃ | -(CH ₂) ₂ -CHOCH ₃ -(CH ₂) ₂ - | | H | >220 | β |
| I-1-a-23 | CH ₃ | Cl | CH ₃ | CH ₃ | CH ₃ | H | >220 | - |
| I-1-a-24 | CH ₃ | CH ₃ | Cl | -(CH ₂) ₂ -CHOCH ₃ -(CH ₂) ₂ - | | H | >220 | β |
| I-1-a-25 | CH ₃ | CH ₃ | Cl | -(CH ₂) ₃ -CHCH ₃ -(CH ₂) ₂ - | | H | 196 | β |
| I-1-a-26 | CH ₃ | CH ₃ | Cl | CH ₃ | CH ₃ | H | >220 | - |
| I-1-a-27 | CH ₃ | CH ₃ | Cl | -(CH ₂) ₂ -O-(CH ₂) ₂ - | | H | >220 | - |
| I-1-a-28 | CH ₃ | CH ₃ | Cl | CH ₃ | i-C ₃ H ₇ | H | >220 | - |

Beispiel (I-1-b-1)

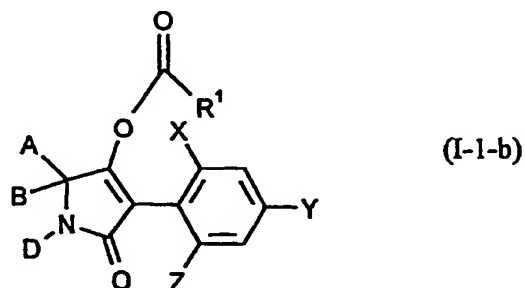



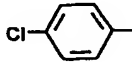
Zu 4,37 g der Verbindung gemäß Beispiel (I-1-a-1) in 70 ml absolutem Methylenchlorid und 2,52 ml (18 mMol) Triethylamin tropft man bei 0°C bis 10°C 1,9 ml (18 mMol) Isobuttersäurechlorid, gelöst in 5 ml absolutem Methylenchlorid. Man rührt bei Raumtemperatur, bis nach dünnschichtchromatographischer (DC) Kontrolle die Umsetzung beendet ist.

Zur Aufarbeitung wäscht man 2 mal mit 0,5 N NaOH, trocknet und dampft ein. Das Rohprodukt wird aus MTB-Ether/n-Hexan umkristallisiert.

Ausbeute: 1,70 g (32% der Theorie); Fp.: 208°C.
 Analog zu Beispiel (I-1-b-1) bzw. gemäß den allgemeinen Angaben zur Herstellung wurden die in der nachfolgenden Tabelle 22 aufgeführten Beispiele der Formel (I-1-b) erhalten.

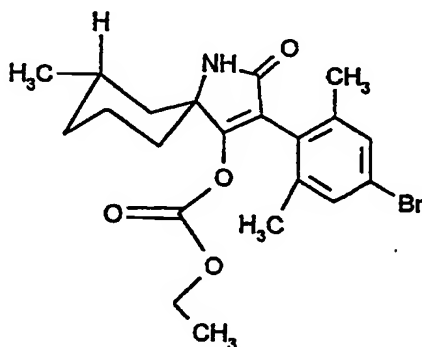
Tabelle 22



| Bsp.- Nr. | X | Y | Z | B | A | D | R¹ | Fp.: °C | Iso- mer |
|--------------|-----------------|-----------------|-----------------|--|---|---|--|------------|-------------|
| I-1-b-2 | CH ₃ | Br | CH ₃ | -(CH ₂) ₂ -CHCH ₃ -(CH ₂) ₂ - | | H | CH ₃ - | 209 | β |
| I-1-b-3 | CH ₃ | Br | CH ₃ | -(CH ₂) ₂ -CHCH ₃ -(CH ₂) ₂ - | | H | i-C ₃ H ₇ - | 212 | β |
| I-1-b-4 | CH ₃ | Br | CH ₃ | -(CH ₂) ₂ -CHCH ₃ -(CH ₂) ₂ - | | H | H ₃ C ₂ -O-CH ₂ - | >220 | β |
| I-1-b-5 | CH ₃ | Br | CH ₃ | -(CH ₂) ₃ -CHCH ₃ -CH ₂ - | | H | CH ₃ - | 191 | β |
| I-1-b-6 | CH ₃ | Br | CH ₃ | -(CH ₂) ₃ -CHCH ₃ -CH ₂ - | | H |  | >220 | β |
| I-1-b-7 | CH ₃ | Br | CH ₃ | -(CH ₂) ₂ -O-(CH ₂) ₂ - | | H | CH ₃ - | 178 | - |
| I-1-b-8 | CH ₃ | Br | CH ₃ | -(CH ₂) ₂ -O-(CH ₂) ₂ - | | H | i-C ₃ H ₇ - | 202 | - |
| I-1-b-9 | CH ₃ | CH ₃ | Br | -(CH ₂) ₂ -CHCH ₃ -(CH ₂) ₂ - | | H | CH ₃ - | 181 | β |
| I-1-b-10 | CH ₃ | CH ₃ | Br | -(CH ₂) ₂ -CHCH ₃ -(CH ₂) ₂ - | | H | i-C ₃ H ₇ - | 208 | β |
| I-1-b-11 | CH ₃ | CH ₃ | Br | -(CH ₂) ₂ -CHCH ₃ -(CH ₂) ₂ - | | H | i-C ₄ H ₉ - | 212 | β |
| I-1-b-12 | CH ₃ | CH ₃ | Br | -(CH ₂) ₂ -CHCH ₃ -(CH ₂) ₂ - | | H | t-C ₄ H ₉ -CH ₂ - | >220 | β |
| I-1-b-13 | CH ₃ | CH ₃ | Br | -(CH ₂) ₃ -CHCH ₃ -CH ₂ - | | H | CH ₃ - | 196 | β |
| I-1-b-14 | CH ₃ | CH ₃ | Br | -(CH ₂) ₃ -CHCH ₃ -CH ₂ - | | H | i-C ₃ H ₇ - | 207 | β |
| I-1-b-15 | CH ₃ | CH ₃ | Br | -(CH ₂) ₃ -CHCH ₃ -CH ₂ - | | H | t-C ₄ H ₉ -CH ₂ - | >220 | β |
| I-1-b-16 | CH ₃ | CH ₃ | Br | -(CH ₂) ₃ -CHCH ₃ -CH ₂ - | | H | H ₃ C ₂ -O-CH ₂ - | 216 | β |
| I-1-b-17 | CH ₃ | CH ₃ | Br | -(CH ₂) ₃ -CHCH ₃ -CH ₂ - | | H |  | >220 | β |
| I-1-b-18 | CH ₃ | CH ₃ | Br | -(CH ₂) ₂ -O-(CH ₂) ₂ - | | H | (CH ₃) ₂ C=CH- | >220 | - |

| Bsp.- Nr. | X | Y | Z | B | A | D | R ¹ | Fp.: °C | Iso- mer |
|--------------|-------------------------------|-----------------|-----------------|---|---------------------------------|---|--|------------|-------------|
| I-1-b-19 | CH ₃ | CH ₃ | Br | -(CH ₂) ₂ -CHCH ₃ -(CH ₂) ₂ - | | H | C ₂ H ₅ -O-CH ₂ | 214 | β |
| I-1-b-20 | CH ₃ | CH ₃ | Br | -(CH ₂) ₂ -CHCH ₃ -(CH ₂) ₂ - | | H | t-C ₄ H ₉ - | >220 | β |
| I-1-b-21 | CH ₃ | CH ₃ | Br | -(CH ₂) ₂ -CHCH ₃ -(CH ₂) ₂ - | | H | (CH ₃) ₂ C=CH- | 193 | β |
| I-1-b-22 | C ₂ H ₅ | Br | CH ₃ | -(CH ₂) ₂ -CHCH ₃ -(CH ₂) ₂ - | | H | CH ₃ - | 222 | β |
| I-1-b-23 | C ₂ H ₅ | Br | CH ₃ | -(CH ₂) ₂ -CHCH ₃ -(CH ₂) ₂ - | | H | i-C ₃ H ₇ - | 161 | β |
| I-1-b-24 | C ₂ H ₅ | Br | CH ₃ | -(CH ₂) ₂ -CHCH ₃ -(CH ₂) ₂ - | | H | i-C ₄ H ₉ - | 171 | β |
| I-1-b-25 | C ₂ H ₅ | Br | CH ₃ | -(CH ₂) ₂ -CHCH ₃ -(CH ₂) ₂ - | | H | C ₂ H ₅ -O-CH ₂ - | 166 | β |
| I-1-b-26 | C ₂ H ₅ | Br | CH ₃ | -(CH ₂) ₂ -O-(CH ₂) ₂ - | | H | i-C ₃ H ₇ - | 211 | - |
| I-1-b-27 | C ₂ H ₅ | Br | CH ₃ | -(CH ₂) ₂ -O-(CH ₂) ₂ - | | H | i-C ₄ H ₉ - | 205 | - |
| I-1-b-28 | CH ₃ | Br | CH ₃ | -(CH ₂) ₂ -CHOCH ₃ -(CH ₂) ₂ - | | H | i-C ₃ H ₇ - | >220 | β |
| I-1-b-29 | CH ₃ | Cl | CH ₃ | -(CH ₂) ₂ -CHCH ₃ -(CH ₂) ₂ - | | H | i-C ₃ H ₇ - | 214 | β |
| I-1-b-30 | CH ₃ | Cl | CH ₃ | -(CH ₂) ₂ -CHCH ₃ -(CH ₂) ₂ - | | H | C ₂ H ₅ -O-CH ₂ - | 168 | β |
| I-1-b-31 | CH ₃ | CH ₃ | Cl | -(CH ₂) ₂ -CHCH ₃ -(CH ₂) ₂ - | | H | i-C ₄ H ₉ - | 190 | β |
| I-1-b-32 | CH ₃ | CH ₃ | Cl | -(CH ₂) ₂ -CHCH ₃ -(CH ₂) ₂ - | | H | C ₂ H ₅ -O-CH ₂ - | 153 | β |
| I-1-b-33 | CH ₃ | CH ₃ | Cl | CH ₃ | CH ₃ | H | i-C ₃ H ₇ - | 182 | - |
| I-1-b-34 | CH ₃ | CH ₃ | Cl | -(CH ₂) ₂ -O-(CH ₂) ₂ - | | H | i-C ₃ H ₇ - | 183 | - |
| I-1-b-35 | CH ₃ | CH ₃ | Cl | -(CH ₂) ₂ -O-(CH ₂) ₂ - | | H | i-C ₄ H ₉ - | >220 | - |
| I-1-b-36 | CH ₃ | CH ₃ | Cl | CH ₃ | i-C ₃ H ₇ | H | i-C ₃ H ₇ - | Öl | - |
| I-1-b-37 | CH ₃ | CH ₃ | Cl | CH ₃ | i-C ₃ H ₇ | H | i-C ₄ H ₉ - | Öl | - |

Beispiel (I-1-c-1)



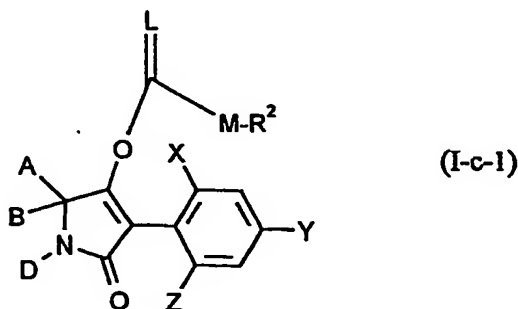
Zu 4,37 g der Verbindung gemäß Beispiel (I-1-a-1) in 70 ml absolutem Methylenchlorid und 1,7 ml (12 mMol) Triethylamin tropft man bei 0°C bis 10°C 1,2 ml Chlorameisensäureethylester in 3 ml absolutem Methylenchlorid. Man rührt bei Raumtemperatur, bis nach DC-Kontrolle die Umsetzung beendet ist.

Zur Aufarbeitung wäscht man 2 mal mit 0,5 N NaOH, trocknet und dampft ein. Das Rohprodukt wird aus MTB-Ether/n-Hexan umkristallisiert.

Ausbeute: 3,60 g (68% der Theorie); Fp.: > 220°C.

5 Analog zu Beispiel (I-1-c-1) bzw. gemäß den allgemeinen Angaben zur Herstellung wurden die in der nachfolgenden Tabelle 23 aufgeführten Verbindungen der Formel (I-1-c) hergestellt.

Tabelle 23



25

30

35

40

45

50

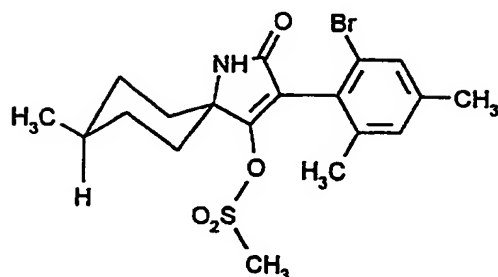
55

60

| Bsp.-Nr. | X | Y | Z | B | A | D | L | M | R ² | Fp.: °C | Isomer |
|----------|-------------------------------|-----------------|-----------------|---|---------------------------------|---------------------------------|---|---|---|---------|--------|
| I-1-c-2 | CH ₃ | Br | CH ₃ | (CH ₂) ₂ CHCH ₂ (CH ₂) ₂ | | H | O | O | C ₂ H ₅ | 217 | β |
| I-1-c-3 | CH ₃ | Br | CH ₃ | (CH ₂) ₂ O(CH ₂) ₂ | | H | O | O | C ₂ H ₅ | >220 | - |
| I-1-c-4 | CH ₃ | CH ₃ | Br | (CH ₂) ₂ CHCH ₂ (CH ₂) ₂ | | H | O | O | C ₂ H ₅ | 167 | β |
| I-1-c-5 | CH ₃ | CH ₃ | Br | (CH ₂) ₃ CHCH ₂ CH ₂ | | H | O | O | C ₂ H ₅ | 193 | β |
| I-1-c-6 | CH ₃ | CH ₃ | Br | (CH ₂) ₂ O(CH ₂) ₂ | | H | O | O | C ₂ H ₅ | 217 | - |
| I-1-c-7 | CH ₃ | CH ₃ | Br | (CH ₂) ₂ CHCH ₂ (CH ₂) ₂ | | H | O | O | i-C ₄ H ₉ | 201 | β |
| I-1-c-8 | CH ₃ | CH ₃ | Br | (CH ₂) ₂ CHCH ₂ (CH ₂) ₂ | | H | O | O | C ₆ H ₅ | >220 | β |
| I-1-c-9 | CH ₃ | CH ₃ | Br | (CH ₂) ₂ CHCH ₂ (CH ₂) ₂ | | H | O | O | C ₆ H ₅ CH ₂ | >220 | β |
| I-1-c-10 | C ₂ H ₅ | Br | CH ₃ | (CH ₂) ₂ CHCH ₂ (CH ₂) ₂ | | H | O | O | i-C ₄ H ₉ | 174 | β |
| I-1-c-11 | C ₂ H ₅ | Br | CH ₃ | (CH ₂) ₂ O(CH ₂) ₂ | | H | O | O | i-C ₄ H ₉ | >220 | - |
| I-1-c-12 | CH ₃ | Cl | CH ₃ | CH ₃ | CH ₃ | H | O | O | i-C ₄ H ₉ | 157 | - |
| I-1-c-13 | CH ₃ | CH ₃ | Cl | (CH ₂) ₂ CHCH ₂ (CH ₂) ₂ | | H | O | O | i-C ₄ H ₉ | 193 | β |
| I-1-c-14 | CH ₃ | CH ₃ | Cl | CH ₃ | CH ₃ | H | O | O | i-C ₄ H ₉ | 118 | - |
| I-1-c-15 | CH ₃ | CH ₃ | Cl | (CH ₂) ₂ O(CH ₂) ₂ | | H | O | O | C ₂ H ₅ | >220 | - |
| I-1-c-16 | CH ₃ | CH ₃ | Cl | (CH ₂) ₂ O(CH ₂) ₂ | | H | O | O | i-C ₄ H ₉ | 205 | - |
| I-1-c-17 | CH ₃ | CH ₃ | Br | H | (CH ₂) ₄ | | O | S | i-C ₃ H ₇ | 01 | - |
| I-1-c-18 | CH ₃ | CH ₃ | Br | H | (CH ₂) ₄ | | O | S | i-C ₄ H ₉ | 01 | - |
| I-1-c-19 | CH ₃ | CH ₃ | Br | H | H | i-C ₃ H ₇ | O | S | i-C ₃ H ₇ | 124 | - |
| I-1-c-20 | CH ₃ | CH ₃ | Br | H | H | i-C ₃ H ₇ | O | S | i-C ₄ H ₉ | 169 | - |

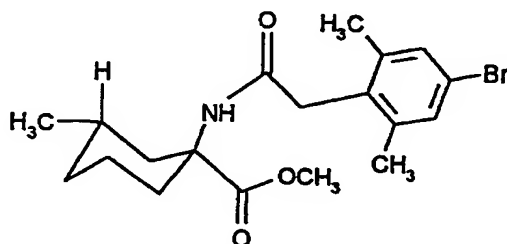
65

Beispiel I—1-d-1



3,64 g der Verbindung gemäß Beispiel I—1-a-5 und 1,4 ml Triethylamin in 50 ml Abs. Methylenchlorid werden bei 0 bis 10°C mit 0,8 ml Methansulfonsäurechlorid in 5 ml abs. Methylenchlorid versetzt und anschließend bei Raumtemperatur gerührt. Nach beendeter Reaktion (Kontrolle mittels Dünnschichtchromatographie (DC)) wird 2 mal mit 50 ml 0,5 N NaOH gewaschen, über Magnesiumsulfat getrocknet, eingeeengt und der Rückstand aus MTB-Ether/n-Hexan umkristallisiert. Ausbeute 2,90 g (65% der Theorie), Fp. > 220°C.

Beispiel (II-1)

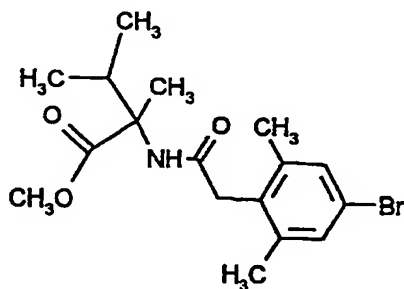


23,1 g 2,6-Dimethyl-4-brom-phenylessigsäure gemäß Beispiel (XXV-1) und 17,7 ml (0,24 Mol) Thionylchlorid werden bei 80°C bis zum Ende der Gasentwicklung gerührt. Bei 50°C wird überschüssiges Thionylchlorid abdestilliert und der Rückstand in 100 ml absolutem THF aufgenommen. Diese Lösung tropft man bei 0°C bis 10°C zum Gemisch von 20,9 g 1-Amino-3-methyl-cyclohexancarbonsäuremethylester in 200 ml absolutem THF und 30,8 ml (0,22 Mol) Triethylamin.

Zur Aufarbeitung wird abgesaugt, mit THF gewaschen, eingedampft und der Rückstand in Methylenchlorid aufgenommen. Man wäscht mit 0,5 N HCl, trocknet, dampft ein und kristallisiert den Rückstand aus MTB-Ether/n-Hexan um.

Ausbeute: 32,60 g (80% der Theorie); Fp.: 137°C.

Beispiel (II-2)



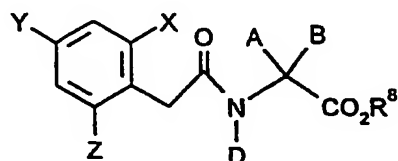
Zu 42 g (0,428 Mol) konz. Schwefelsäure gibt man bei 30 bis 40°C 28,8 g der Verbindung gemäß Beispiel (XXXI-1) in 170 ml Methylenchlorid und rührt noch 2 Stunden bei dieser Temperatur. Dann tropft man 57 ml absolutes Methanol so zu, daß sich eine Temperatur von 40°C einstellt. Nach beendeter Zugabe rührt man noch 6 Stunden bei 40 bis 70°C.

Zur Aufarbeitung gießt man auf Eis, extrahiert mit Methylenchlorid, wäscht mit NaHCO₃-Lösung, trocknet und dampft ein. Das Rohprodukt wird aus MTB-Ether/n-Hexan umkristallisiert.

Ausbeute: 20,7 g (65% der Theorie); Fp.: 172°C.

Analog zu den Beispielen (II-1) und (II-2) bzw. gemäß den allgemeinen Angaben zur Herstellung wurden die in der nachfolgenden Tabelle 24 aufgeführten Verbindungen der Formel (II) hergestellt.

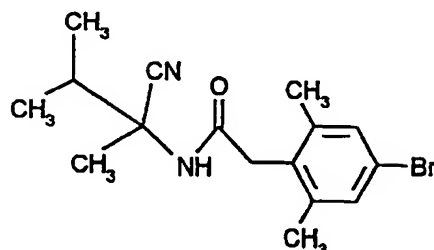
Tabelle 24



(II)

| Bsp.-Nr. | X | Y | Z | B | A | D | R ⁸ | Fp.: °C | Iso-mer |
|----------|-------------------------------|-----------------|-------------------------------|---|--|---------------------------------|-------------------------------|---------|---------|
| II-3 | CH ₃ | Br | CH ₃ | -(CH ₂) ₂ -CHCH ₃ -(CH ₂) ₂ - | | H | CH ₃ | 168 | β |
| II-4 | CH ₃ | Br | CH ₃ | -(CH ₂) ₂ -O-(CH ₂) ₂ - | | H | CH ₃ | 162 | - |
| II-5 | C ₂ H ₅ | Br | CH ₃ | -(CH ₂) ₂ -CHCH ₃ -(CH ₂) ₂ - | | H | CH ₃ | 129 | β |
| II-6 | CH ₃ | CH ₃ | Br | -(CH ₂) ₂ -CHCH ₃ -(CH ₂) ₂ - | | H | CH ₃ | 157 | β |
| II-7 | CH ₃ | CH ₃ | Br | -(CH ₂) ₃ -CHCH ₃ -CH ₂ - | | H | CH ₃ | 127 | β |
| II-8 | CH ₃ | CH ₃ | Br | -(CH ₂) ₂ -O-(CH ₂) ₂ - | | H | CH ₃ | 163 | - |
| II-9 | CH ₃ | CH ₃ | Br | CH ₃ | i-C ₃ H ₇ | H | CH ₃ | 183 | - |
| II-10 | CH ₃ | CH ₃ | Br | -(CH ₂) ₂ -CHOCH ₃ -(CH ₂) ₂ - | | H | CH ₃ | 146 | β |
| II-11 | CH ₃ | CH ₃ | Br | CH ₃ | CH ₃ | H | CH ₃ | 141 | - |
| II-12 | CH ₃ | CH ₃ | Br | H | -CH ₂ -CHCH ₃ -CHCH ₃ - | | C ₂ H ₅ | 46 | trans* |
| II-13 | CH ₃ | CH ₃ | Br | H | -CH ₂ -S-(CH ₂) ₂ - | | C ₂ H ₅ | Öl | - |
| II-14 | CH ₃ | CH ₃ | Br | H | H | i-C ₃ H ₇ | C ₂ H ₅ | Öl | - |
| II-15 | CH ₃ | CH ₃ | Br | H | -(CH ₂) ₄ - | | C ₂ H ₅ | Öl | - |
| II-16 | CH ₃ | CH ₃ | Br | H | -CH ₂ -CHCH ₃ -CHCH ₃ - | | C ₂ H ₅ | Öl | cis* |
| II-17 | CH ₃ | CH ₃ | Cl | -(CH ₂) ₂ -CHOCH ₃ -(CH ₂) ₂ - | | H | CH ₃ | 45 | β |
| II-18 | CH ₃ | CH ₃ | Cl | -(CH ₂) ₂ -CHCH ₃ -(CH ₂) ₂ - | | H | CH ₃ | 110 | β |
| II-19 | CH ₃ | CH ₃ | Cl | -(CH ₂) ₃ -CHCH ₃ -CH ₂ - | | H | CH ₃ | 40 | β |
| II-20 | CH ₃ | CH ₃ | Cl | CH ₃ | CH ₃ | H | CH ₃ | 134 | - |
| II-21 | CH ₃ | Br | CH ₃ | -(CH ₂) ₂ -CHOCH ₃ -(CH ₂) ₂ - | | H | CH ₃ | 132 | β |
| II-22 | C ₂ H ₅ | Br | CH ₃ | -(CH ₂) ₂ -O-(CH ₂) ₂ - | | H | CH ₃ | 162 | - |
| II-23 | C ₂ H ₅ | Br | C ₂ H ₅ | -(CH ₂) ₂ -CHCH ₃ -(CH ₂) ₂ - | | H | CH ₃ | 163 | β |
| II-24 | C ₂ H ₅ | Br | C ₂ H ₅ | -(CH ₂) ₂ -O-(CH ₂) ₂ - | | H | CH ₃ | 163 | - |
| II-25 | CH ₃ | Cl | CH ₃ | -(CH ₂) ₂ -CHCH ₃ -(CH ₂) ₂ - | | H | CH ₃ | 179 | β |
| II-26 | CH ₃ | Cl | CH ₃ | CH ₃ | CH ₃ | H | CH ₃ | 172 | - |
| II-27 | CH ₃ | CH ₃ | Cl | -(CH ₂) ₂ -O-(CH ₂) ₂ - | | H | CH ₃ | 148 | - |
| II-28 | CH ₃ | CH ₃ | Cl | CH ₃ | i-C ₃ H ₇ | H | CH ₃ | 93 | - |
| II-29 | CH ₃ | CH ₃ | Cl | -(CH ₂) ₂ -CHOCH ₃ -(CH ₂) ₂ - | | H | CH ₃ | 138 | β |

Beispiel (XXXI-1)



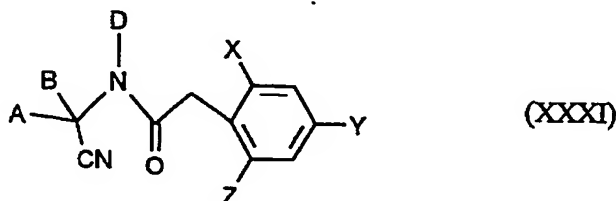
23,1 g 2,6-Dimethyl-4-bromphenyllessigsäure gemäß Beispiel (XXV-1) und 17,7 ml Thionylchlorid werden bei 80°C gerührt, bis die Gasentwicklung beendet ist. Dann wird überschüssiges Thionylchlorid bei 50°C im Vakuum entfernt. Der Rückstand wird in 100 ml absolutem THF aufgenommen und bei 0 bis 10°C zu einer Mischung von 11,2 g desamins der Formel $(\text{CH}_3)_2\text{CHC}(\text{CH}_2)(\text{CN})\text{NH}_2$ und 14,4 ml (0,11 Mol) Triethylamin in 100 ml absolutem THF getropft. Anschließend wird noch eine Stunde bei Raumtemperatur gerührt.

Zur Aufarbeitung wird abgesaugt, eingeeengt, der Rückstand in Methylenchlorid aufgenommen, in 0,5 N HCl gewaschen, getrocknet und eingeeengt. Das Rohprodukt wird aus MTB-Ether/n-Hexan umkristallisiert.

Ausbeute: 28,8 g (85% der Theorie); Fp.: 169°C.

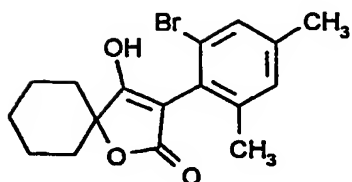
Analog zu Beispiel (XXXI-1) wurden die in der nachfolgenden Tabelle 25 aufgeführten Verbindungen der Formel (XXXI) hergestellt.

Tabelle 25



| Bsp.- Nr. | X | Y | Z | A | B | D | Fp.: °C |
|--------------|-------------------------------|-----------------|-------------------------------|---|-----------------|---|------------|
| XXXI-2 | CH ₃ | Br | CH ₃ | -(CH ₂) ₂ -O-(CH ₂) ₂ - | | H | 206 |
| XXXI-3 | CH ₃ | CH ₃ | Br | -(CH ₂) ₂ -O-(CH ₂) ₂ - | | H | 201 |
| XXXI-4 | CH ₃ | CH ₃ | Br | i-C ₃ H ₇ | CH ₃ | H | 139 |
| XXXI-5 | C ₂ H ₅ | Br | CH ₃ | -(CH ₂) ₂ -O-(CH ₂) ₂ - | | H | 158 |
| XXXI-6 | CH ₃ | CH ₃ | Cl | -(CH ₂) ₂ -O-(CH ₂) ₂ - | | H | 180 |
| XXXI-7 | CH ₃ | CH ₃ | Cl | i-C ₃ H ₇ | CH ₃ | H | 145 |
| XXXI-8 | CH ₃ | Cl | CH ₃ | -(CH ₂) ₂ -O-(CH ₂) ₂ - | | H | 172 |
| XXXI-9 | C ₂ H ₅ | Br | C ₂ H ₅ | -(CH ₂) ₂ -O-(CH ₂) ₂ - | | H | 158 |

Beispiel (I-2-a-1)



(I-2-a-1)

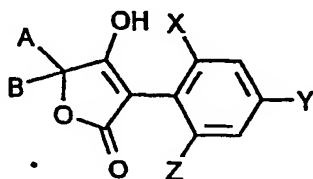
Zu 8,42 g (75 mMol) Kalium-tert.-butylat in 50 ml Dimethylformamid (DMF) tropft man bei 0 bis 10°C eine Lösung von 19,8 g (50 mMol) der Verbindung gemäß Beispiel (III-1) in 50 ml DMF und rührt über Nacht bei Raumtemperatur.

Zur Aufarbeitung tropft man das Reaktionsgemisch in 500 ml eiskalte 1N HCl, saugt das ausgefallene Rohprodukt ab, wäscht mit Wasser und trocknet im Vakuumtrockenschrank. Zur weiteren Reinigung wird das Rohprodukt noch mit n-Hexan/Aceton ausgekocht.

Ausbeute: 13,6 g (77% der Theorie); Fp.: > 250°C.

Analog zu Beispiel (I-2-a-1) wurden die in der nachfolgenden Tabelle 26 aufgeführten Verbindungen der Formel (I-2-a) hergestellt.

Tabelle 26

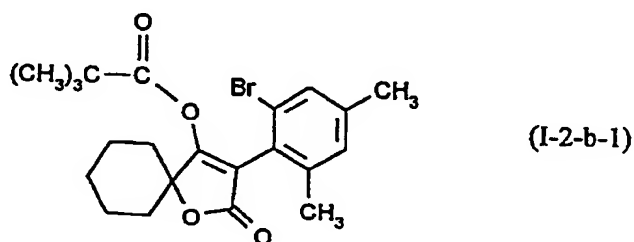


(I-2-a)

| Bsp.- Nr. | X | Y | Z | A | B | Fp.: °C |
|--------------|-----------------|-----------------|-----------------|------------------------------------|---|------------|
| I-2-a-2 | CH ₃ | Br | CH ₃ | -(CH ₂) ₅ - | | >250 |
| I-2-a-3 | CH ₃ | CH ₃ | Cl | -(CH ₂) ₅ - | | >240 |

| Bsp.-Nr. | X | Y | Z | A | B | Fp.:°C |
|----------|-------------------------------|-----------------|-----------------|---|---|---------|
| I-2-a-4 | CH ₃ | CH ₃ | Cl | -(CH ₂) ₂ -O-(CH ₂) ₂ | | 239-241 |
| I-2-a-5 | CH ₃ | CH ₃ | Cl | -(CH ₂) ₄ - | | 268 |
| I-2-a-6 | CH ₃ | Cl | CH ₃ | -(CH ₂) ₅ - | | 238 |
| I-2-a-7 | CH ₃ | Cl | CH ₃ | -(CH ₂) ₂ -O-(CH ₂) ₂ | | 223 |
| I-2-a-8 | CH ₃ | Cl | CH ₃ | -(CH ₂) ₄ - | | 258 |
| I-2-a-9 | C ₂ H ₅ | Br | CH ₃ | -(CH ₂) ₅ - | | 233-234 |
| I-2-a-10 | CH ₃ | Br | CH ₃ | -(CH ₂) ₂ -O-(CH ₂) ₂ | | 212-215 |
| I-2-a-11 | CH ₃ | Br | CH ₃ | -(CH ₂) ₄ - | | 240-242 |
| I-2-a-12 | CH ₃ | CH ₃ | Br | -(CH ₂) ₂ -O-(CH ₂) ₂ | | 258-259 |
| I-2-a-13 | CH ₃ | CH ₃ | Br | -(CH ₂) ₄ - | | 262-263 |

Beispiel (I-2-b-1)



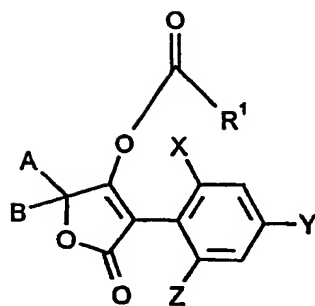
Zum Gemisch von 3,52 g (10 mMol) der Verbindung gemäß Beispiel (I-2-a-1) und 1,52 g (15 mMol) Triethylamin in 40 ml Methylenchlorid tropft man unter Eiskühlung eine Lösung von 1,57 g (13 mMol) Pivaloylchlorid in 40 ml Methylenchlorid und rührt 2 Stunden bei Raumtemperatur.

Zur Aufarbeitung wäscht man nacheinander mit 10%iger Citronensäure, 1N NaOH und NaCl-Lösung, trocknet und dampft ein. Zur weiteren Reinigung wird das Rohprodukt noch mit wenig Petrolether verrührt.

Ausbeute: 1,95 g (45% der Theorie); Fp.: 107 – 109°C.

Analog zu Beispiel (I-2-b-1) wurden die in der nachfolgenden Tabelle 27 aufgeführten Verbindungen der Formel (I-2-b) hergestellt.

Tabelle 27



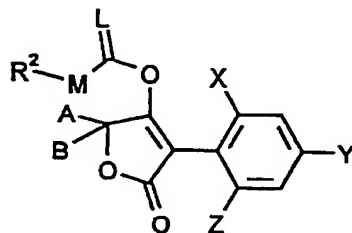
(I-2-b)

| Bsp.- Nr. | X | Y | Z | A | B | R ¹ | Fp.: °C |
|--------------|-----------------|-----------------|-----------------|---|---|--|------------|
| I-2-b-2 | CH ₃ | Br | CH ₃ | -(CH ₂) ₅ - | | t-C ₄ H ₉ - | 150-152 |
| I-2-b-3 | CH ₃ | Br | CH ₃ | -(CH ₂) ₅ - | | t-C ₄ H ₉ -CH ₂ - | 158-161 |
| I-2-b-4 | CH ₃ | CH ₃ | Br | -(CH ₂) ₅ - | | t-C ₄ H ₉ -CH ₂ - | 147-150 |
| I-2-b-5 | CH ₃ | CH ₃ | Cl | -(CH ₂) ₅ - | | t-C ₄ H ₉ - | Öl |
| I-2-b-6 | CH ₃ | CH ₃ | Cl | -(CH ₂) ₅ - | | t-C ₄ H ₉ -CH ₂ - | 160-163 |
| I-2-b-7 | CH ₃ | CH ₃ | Cl | -(CH ₂) ₅ - | | i-C ₄ H ₉ - | 113 |
| I-2-b-8 | CH ₃ | CH ₃ | Cl | -(CH ₂) ₂ -O-(CH ₂) ₂ - | | t-C ₄ H ₉ - | 109-110 |
| I-2-b-9 | CH ₃ | CH ₃ | Cl | -(CH ₂) ₄ - | | i-C ₄ H ₉ - | 90-91 |
| I-2-b-10 | CH ₃ | CH ₃ | Cl | -(CH ₂) ₄ - | | t-C ₄ H ₉ -CH ₂ - | 106-107 |
| I-2-b-11 | CH ₃ | CH ₃ | Cl | -(CH ₂) ₄ - | | i-C ₃ H ₇ - | 84-85 |
| I-2-b-12 | CH ₃ | CH ₃ | Cl | -(CH ₂) ₄ - | | t-C ₄ H ₉ - | 105-106 |
| I-2-b-13 | CH ₃ | Cl | CH ₃ | -(CH ₂) ₅ - | | t-C ₄ H ₉ - | Öl |
| I-2-b-14 | CH ₃ | Cl | CH ₃ | -(CH ₂) ₅ - | | t-C ₄ H ₉ -CH ₂ - | Öl |
| I-2-b-15 | CH ₃ | Cl | CH ₃ | -(CH ₂) ₂ -O-(CH ₂) ₂ - | | t-C ₄ H ₉ - | 148 |
| I-2-b-16 | CH ₃ | Cl | CH ₃ | -(CH ₂) ₄ - | | i-C ₄ H ₉ - | Öl |
| I-2-b-17 | CH ₃ | Cl | CH ₃ | -(CH ₂) ₄ - | | t-C ₄ H ₉ -CH ₂ - | 83 |

| Bsp.-Nr. | X | Y | Z | A | B | R ¹ | Fp.:°C |
|----------|-------------------------------|-----------------|-----------------|---|---|--|---------|
| I-2-b-18 | CH ₃ | Cl | CH ₃ | -(CH ₂) ₄ - | | i-C ₃ H ₇ - | Öl |
| I-2-b-19 | CH ₃ | Cl | CH ₃ | -(CH ₂) ₄ - | | t-C ₄ H ₉ - | 102 |
| I-2-b-20 | C ₂ H ₅ | Br | CH ₃ | -(CH ₂) ₅ - | | t-C ₄ H ₉ - | 115-116 |
| I-2-b-21 | C ₂ H ₅ | Br | CH ₃ | -(CH ₂) ₅ - | | t-C ₄ H ₉ -CH ₂ - | 139-140 |
| I-2-b-22 | CH ₃ | Br | CH ₃ | -(CH ₂) ₂ -O-(CH ₂) ₂ - | | t-C ₄ H ₉ -CH ₂ - | 158-159 |
| I-2-b-23 | CH ₃ | Br | CH ₃ | -(CH ₂) ₂ -O-(CH ₂) ₂ - | | t-C ₄ H ₉ - | 148-149 |
| I-2-b-24 | CH ₃ | Br | CH ₃ | -(CH ₂) ₄ - | | i-C ₄ H ₉ - | 84-85 |
| I-2-b-25 | CH ₃ | Br | CH ₃ | -(CH ₂) ₄ - | | t-C ₄ H ₉ -CH ₂ - | 92-93 |
| I-2-b-26 | CH ₃ | Br | CH ₃ | -(CH ₂) ₄ - | | i-C ₃ H ₇ - | 83-84 |
| I-2-b-27 | CH ₃ | Br | CH ₃ | -(CH ₂) ₄ - | | t-C ₄ H ₉ - | 106-107 |
| I-2-b-28 | CH ₃ | CH ₃ | Br | -(CH ₂) ₂ -O-(CH ₂) ₂ - | | t-C ₄ H ₉ -CH ₂ - | 126-127 |
| I-2-b-29 | CH ₃ | CH ₃ | Br | -(CH ₂) ₂ -O-(CH ₂) ₂ - | | t-C ₄ H ₉ - | 128-129 |
| I-2-b-30 | CH ₃ | CH ₃ | Br | -(CH ₂) ₄ - | | i-C ₄ H ₉ - | 99-100 |
| I-2-b-31 | CH ₃ | CH ₃ | Br | -(CH ₂) ₄ - | | t-C ₄ H ₉ -CH ₂ - | 89-90 |
| I-2-b-32 | CH ₃ | CH ₃ | Br | -(CH ₂) ₄ - | | i-C ₃ H ₇ - | 83-84 |
| I-2-b-33 | CH ₃ | CH ₃ | Br | -(CH ₂) ₄ - | | t-C ₄ H ₉ - | 123-124 |
| I-2-b-34 | CH ₃ | Cl | CH ₃ | -(CH ₂) ₂ -O-(CH ₂) ₂ - | | C ₆ H ₅ - | 132-135 |

Analog zur Beispiel I-1-c-1 wurden die in der Tabelle 28 aufgeführten Verbindungen der Formel I-2-c erhalten.

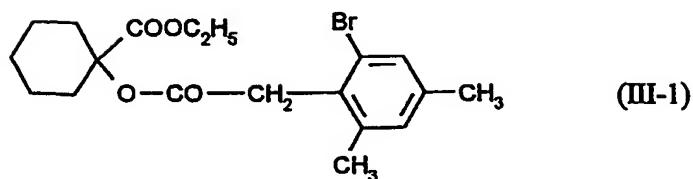
Tabelle 28



I-2-c

| Bsp.-Nr. | X | Y | Z | A | B | L | M | R ² | Fp.:°C |
|----------|-----------------|-----------------|-----------------|---|---|---|---|-----------------------------------|---------|
| I-2-c-1 | CH ₃ | CH ₃ | Cl | -(CH ₂) ₂ -O-(CH ₂) ₂ - | | O | O | i-C ₃ H ₇ - | Öl |
| I-2-c-2 | CH ₃ | Br | CH ₃ | -(CH ₂) ₂ -O-(CH ₂) ₂ - | | O | O | i-C ₃ H ₇ - | 119-120 |

Beispiel (III-1)



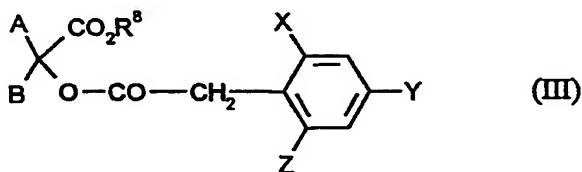
12,15 g (50 mMol) der Verbindung gemäß Beispiel (XXV-2) und 11,9 g (100 mMol) Thionylchlorid werden in 50 ml Toluol bei 80°C bis zum Ende der Gasentwicklung geführt. Dann wird zur Trockne eingedampft und das so erhaltene rohe Säurechlorid zusammen mit 8,6 g (50 mMol) 1-Hydroxycyclohexancarbonsäureethylester über Nacht in 50 ml Toluol unter Rückfluß erhitzt. Anschließend wird eingengt.

Ausbeute: 19,8 g (quantitativ); farbloses Öl.

¹H-NMR: δ = 1.20 (t, 3H); 1.40–1.80 (m, 8H); 2.15 (m, 2H); 2.25 (s, 3H); 2.35 (s, 3H); 3.90 (s, 2H); 4.15 (g, 2H); 6.95 (m, 1H); 7.25 (m, 1H).

Analog bzw. gemäß den allgemeinen Angaben zur Herstellung erhält man die in der Tabelle 28 aufgeführten Verbindungen der Formel (III).

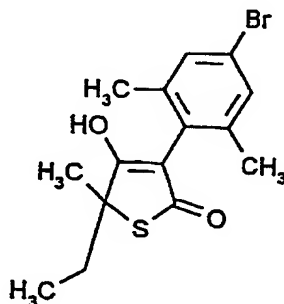
Tabelle 29



| Bsp.-Nr. | A | B | X | Y | Z | R ⁸ | Fp.: °C |
|----------|------------------------------------|---|-----------------|-----------------|-----------------|---------------------------------|---------|
| III-2 | -(CH ₂) ₅ - | | CH ₃ | Br | CH ₃ | C ₂ H ₅ - | Öl |
| III-3 | -(CH ₂) ₅ - | | CH ₃ | CH ₃ | Cl | C ₂ H ₅ - | Öl |

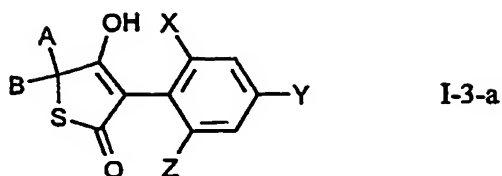
| Bsp.- Nr. | X | Y | Z | A | B | R ⁸ | Fp.:°C |
|--------------|-------------------------------|-----------------|-----------------|---|---|-----------------|--------|
| III-4 | CH ₃ | Cl | CH ₃ | -(CH ₂) ₅ - | | CH ₃ | Öl |
| III-5 | CH ₃ | CH ₃ | Cl | -(CH ₂) ₂ -O-(CH ₂) ₂ - | | CH ₃ | Öl |
| III-6 | CH ₃ | Br | CH ₃ | -(CH ₂) ₂ -O-(CH ₂) ₂ - | | CH ₃ | Öl |
| III-7 | CH ₃ | CH ₃ | Br | -(CH ₂) ₂ -O-(CH ₂) ₂ - | | CH ₃ | Öl |
| III-8 | CH ₃ | Cl | CH ₃ | -(CH ₂) ₂ -O-(CH ₂) ₂ - | | CH ₃ | Öl |
| III-9 | CH ₃ | CH ₃ | Br | -(CH ₂) ₄ - | | CH ₃ | Öl |
| III-10 | CH ₃ | Br | CH ₃ | -(CH ₂) ₄ - | | CH ₃ | Öl |
| III-11 | CH ₃ | CH ₃ | Cl | -(CH ₂) ₄ - | | CH ₃ | Öl |
| III-12 | CH ₃ | Cl | CH ₃ | -(CH ₂) ₄ - | | CH ₃ | Öl |
| III-13 | C ₂ H ₅ | Br | CH ₃ | -(CH ₂) ₅ - | | CH ₃ | Öl |

Beispiel I-3-a-1



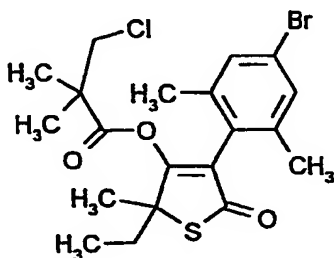
34,0 g (69 mmol) der Verbindung gemäß Beispiel (IV-1) werden in 70 ml Trifluoressigsäure und 140 ml Toluol 3 Stunden unter Rückfluß erhitzt. Anschließend wird die Trifluoressigsäure in Vakuum entfernt und der Rückstand mit 400 ml Wasser und 120 ml MTB-Ether versetzt. Durch Zugabe von NaOH wird pH 14 eingestellt, dann 2 mal mit MTB-Ether extrahiert. Die wäßrige Phase wird mit HCl angesäuert und 3 mal mit MTB-Ether extrahiert. Nach dem Trocknen wird die organische Phase eingengt. Ausbeute 13,0 g (55% der Theorie), Fp. 235–238° C.

Analog zu Beispiel I-3-a-1 wurden die in der Tabelle 30 aufgeführten Verbindungen der Formel I-3-a hergestellt.



| Bsp.-Nr. | X | Y | Z | A | B | Fp.:°C |
|----------|-----------------|-----------------|-----------------|------------------------------------|---|---------|
| I-3-a-2 | CH ₃ | Br | CH ₃ | -(CH ₂) ₅ - | | 255-257 |
| I-3-a-3 | CH ₃ | CH ₃ | Br | -(CH ₂) ₅ - | | >230 |

Beispiel I-3-b-1



Unter Eiskühlung tropft man eine Lösung von 0,74 ml (0,89 g; 5,72 mmol) 3-Chlor-2,2-dimethylpropionsäurechlorid in 3 ml Methylenchlorid zum Gemisch von 1,5 g (4,4 mmol) der Verbindung gemäß Beispiel (I-3-a-1), 0,92 ml Triethylamin und 20 ml Methylenchlorid und rührt anschließend 2 Stunden bei Raumtemperatur.

Dann wäscht man 2 mal mit 10%iger Citronensäure und extrahiert die sauren wäßrigen Phasen mit Methylenchlorid. Die vereinigten organischen Phasen werden 2 mal mit 1N NaOH gewaschen, die wäßrigen alkalischen Phasen mit Methylenchlorid extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen werden getrocknet und eingeeengt. Ausbeute 1,65 g (81% der Theorie), Öl.

¹H-NMR in CDCl₃, ppm

δ = 1,05 (t, 3H, CH₂CH₃)

1,18 (s, 6H, C(CH₃)₂)

1,62 (s, 3H, CCH₃)

1,95–2,05 (m, 2H, CH₂CH₃)

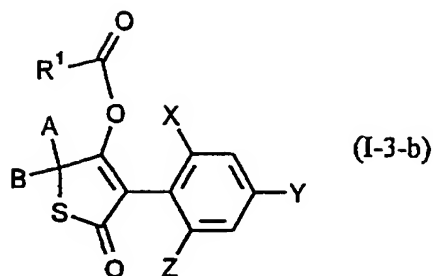
2,08 (s, 3H, ArCH₃)

2,10 (s, 3H, ArCH₃)

3,38 (s, 2H, CH₂Cl)

7,20 (s, 2H, ARH)

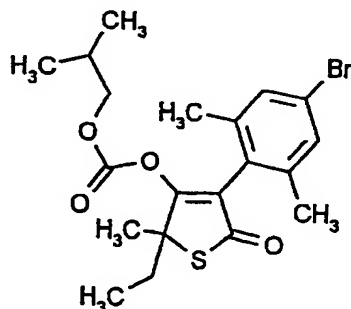
Analog zu Beispiel I-3-b-1 wurden die in der Tabelle 31 aufgeführten Verbindungen der Formel I-3-b hergestellt.

Tabelle 31

| Bsp.-Nr. | X | Y | Z | A | B | R ¹ | Fp.:°C |
|----------|-----------------|-----------------|-----------------|------------------------------------|-----------------|--|---------|
| I-3-b-2 | CH ₃ | Br | CH ₃ | -(CH ₂) ₅ - | | t-C ₄ H ₉ | 105-107 |
| I-3-b-3 | CH ₃ | Br | CH ₃ | -(CH ₂) ₅ - | | Cl-CH ₂ -C(CH ₃) ₂ - | 129-131 |
| I-3-b-4 | CH ₃ | Br | CH ₃ | -(CH ₂) ₅ - | | 3-(6-Cl-Pyridyl)- | 171-173 |
| I-3-b-5 | CH ₃ | Br | CH ₃ | -(CH ₂) ₅ - | | cyclo-C ₃ H ₅ - | 176-180 |
| I-3-b-6 | CH ₃ | Br | CH ₃ | C ₂ H ₅ | CH ₃ | t-C ₄ H ₉ - | Öl |
| I-3-b-7 | CH ₃ | Br | CH ₃ | C ₂ H ₅ | CH ₃ | cyclo-C ₃ H ₅ - | Öl |
| I-3-b-8 | CH ₃ | CH ₃ | Br | -(CH ₂) ₅ - | | t-C ₄ H ₉ - | 81-85 |
| I-3-b-9 | CH ₃ | CH ₃ | Br | -(CH ₂) ₅ - | | 4-Cl-C ₆ H ₄ - | 1) |
| I-3-b-10 | CH ₃ | CH ₃ | Br | -(CH ₂) ₅ - | | ClCH ₂ -C(CH ₃) ₂ - | 112-116 |
| I-3-b-11 | CH ₃ | CH ₃ | Br | -(CH ₂) ₅ - | | cyclo-C ₃ H ₅ - | Öl |

¹) ¹H-NMR, CDCl₃, [ppm], δ = 1,4 bis 2,0 (m, 10H), 2,15 (s, 3H), 2,30 (s, 3H), 7,00 (s, 1H), 7,30 (s, 1H), 7,42 (d, 2H), 7,81 (d, 2H).

Beispiel I—3-c-1



Unter Eiskühlung tropft man eine Lösung von 0,74 ml (5,72 mmol) Chlorameisensäureisobutylester in 3 ml Methylenchlorid zum Gemisch von 1,5 g (4,4 mmol) der Verbindung gemäß Beispiel (I-3-a-1), 0,92 ml Triethyla-

min und 20 ml Methylenchlorid. Man rührt 2 Stunden bei Raumtemperatur und arbeitet wie bei Beispiel I-3-b-1 beschrieben auf. Der am Ende verbleibende Rückstand wird mit Petrolether verrührt. Ausbeute 2,0 g (100% der Theorie)

¹H-NMR, CDCl₃, [ppm],
 5 δ = 0,68 (d, 6H, CH(CH₃)₂)
 1,04 (t, 3H, CH₂CH₃)
 1,5-1,6 (m, 1H, CH(CH₃)₂)
 1,71 (m, 2H, CCH₃)
 1,9-2,0 (m, 2H, CH₂CH₃)
 10 2,08 (s, 3H, ArCH₃)
 2,12 (s, 3H, ArCH₃)
 3,61 (d, 2H, OCH₂)
 7,12 (s, 2H, ArH)

15 Analog zu Beispiel I-3-c-1 wurden die in der Tabelle 32 aufgeführten Verbindungen der Formel I-3-c hergestellt.

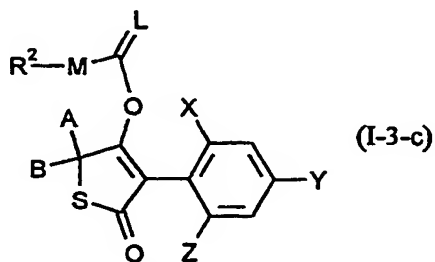


Tabelle 32

30

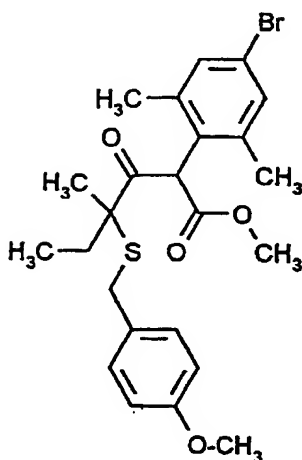
| Bsp.- Nr. | X | Y | Z | A | B | L | M | R ² | Fp.:°C |
|--------------|-----------------|-----------------|-----------------|------------------------------------|-----------------|---|---|--|---------|
| I-3-c-2 | CH ₃ | Br | CH ₃ | -(CH ₂) ₅ - | | O | S | i-C ₃ H ₇ - | Öl |
| I-3-c-3 | CH ₃ | Br | CH ₃ | C ₂ H ₅ | CH ₃ | O | O | 4-Cl-C ₆ H ₄ - | Öl |
| I-3-c-4 | CH ₃ | Br | CH ₃ | C ₂ H ₅ | CH ₃ | O | S | t-C ₄ H ₉ - | Öl |
| I-3-c-5 | CH ₃ | Br | CH ₃ | C ₂ H ₅ | CH ₃ | O | S | C ₆ H ₅ -CH ₂ - | Öl |
| I-3-c-6 | CH ₃ | CH ₃ | Br | -(CH ₂) ₅ - | | O | S | i-C ₃ H ₇ - | 124-127 |

35

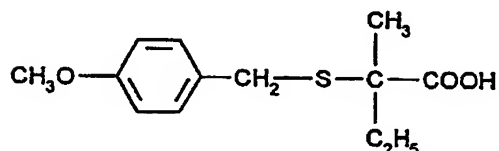
40

45

Beispiel IV-1



A: Das Gemisch von 25,0 g (98 mmol) der Verbindung der Formel



1 Tropfen DMF und 17,5 g (147 mmol) Thionylchlorid in 70 ml Toluol wird 5 Minuten bei Raumtemperatur und anschließend bei 100°C bis zum Ende der Gasentwicklung gerührt. Überschüssiges Thionylchlorid wird im Vakuum entfernt.

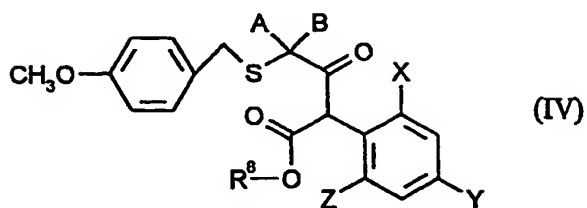
B: Zum Gemisch von 13,0 g (129 mmol) Diisopropylamin und 71,6 ml (118 mmol) Butyllithium (1,6 M in n-Hexan) in 100 ml THF tropft man bei 0°C 27,7 g der Verbindung gemäß Beispiel (XXVI-1) in 40 ml THF und rührt 30 Minuten. Dann tropft man das unter A hergestellte Säurechlorid gelöst in 40 ml THF bei 0°C zu und rührt 1 Stunde bei Raumtemperatur.

Man gibt 350 ml MTB-Ether und einige Tropfen Wasser zu, wäscht 2 mal mit 10%iger Ammoniumchloridlösung, trocknet die organische Phase und engt ein. Das Rohprodukt wird an Kieselgel chromatographiert (Laufmittel Cyclohexan/Essigester 20/1 bis 5/1). Ausbeute 35,0 g (72% der Theorie).

¹H-NMR, CDCl₃, [ppm]: δ = 0,9 bis 1,0 (m, 3H), 1,43 (s, 3H), 1,7 bis 2,0 (m, 2H), 2,3 bis 2,4 (s, 6H), 3,6 bis 3,8 (m, 8H), 6,7 bis 7,2 (m, 6H)

Analog zu Beispiel IV-1 und gemäß der allgemeinen Beschreibung wurden die in der nachfolgenden Tabelle aufgeführten Verbindungen der Formel IV erhalten.

Tabelle 33

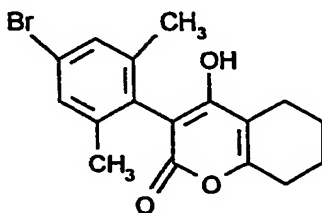


15

| Bsp.-Nr. | X | Y | Z | A | B | R ⁸ | Fp.:°C |
|----------|-----------------|-----------------|-----------------|------------------------------------|---|-----------------|--------|
| IV-2 | CH ₃ | Br | CH ₃ | -(CH ₂) ₅ - | | CH ₃ | 153 |
| IV-3 | CH ₃ | CH ₃ | Br | -(CH ₂) ₅ - | | CH ₃ | 153 |

20

Beispiel (I-5a-1)



5,7 (20 mmol) 2-(4-Brom-2,6-dimethylphenyl)-chlorcarbonylketen werden mit 2,0 g (20 mmol) Cyclohexanon in 60 ml Xylol 8 h unter Rückfluß erhitzt. Der ausfallende Niederschlag wird abgetrennt, mit Cyclohexan gewaschen und getrocknet. Man erhält 5,0 g (72% der Theorie) vom Schmelzpunkt 244 bis 245°C.

Analog bzw. gemäß den allgemeinen Angaben zur Herstellung erhält man die folgenden Verbindungen der Formel (I-5a):

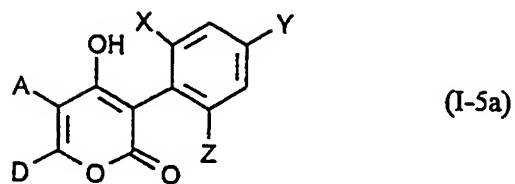
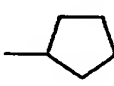
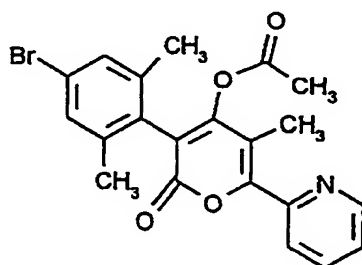


Tabelle 34

| Bsp.-Nr. | X | Y | Z | A | D | Fp[°C]° ¹ H-NMR (CDCl ₃): δ [ppm] |
|----------|-----------------|-----------------|-----------------|------------------------------------|--|--|
| I-5-a-2 | CH ₃ | CH ₃ | Br | CH ₃ | 4-F-Phenyl | Öl |
| I-5-a-3 | CH ₃ | Br | CH ₃ | CH ₃ | t-Bu | 219-221 |
| I-5-a-4 | CH ₃ | CH ₃ | Br | CH ₃ | 2-Pyridyl | 262-264 |
| I-5-a-5 | CH ₃ | Br | CH ₃ | CH ₃ | 4-F-Phenyl | 210-211 |
| I-5-a-6 | CH ₃ | Br | CH ₃ | CH ₃ | 2-Pyridyl | 104-106 |
| I-5-a-7 | CH ₃ | Br | CH ₃ | CH ₃ |  | 206-208 |
| I-5-a-8 | CH ₃ | CH ₃ | Br | CH ₃ | t-Bu | 7,37 (1H,s), 7,07 (1H,s), 2,3 (3H,s), 2,18 (3H,s), 2,15 (3H,s), 1,49 (9H,s) |
| I-5-a-9 | CH ₃ | CH ₃ | Br | -(CH ₂) ₄ - | | 250-252 |
| I-5-a-10 | CH ₃ | CH ₃ | Cl | CH ₃ | 2-Pyridyl | 197-199 |
| I-5-a-11 | CH ₃ | CH ₃ | Cl | CH ₃ | 4-F-Phenyl | 188-190 |

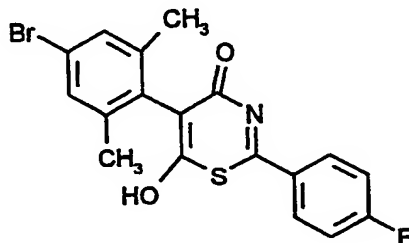
Beispiel (I-5-b-1)



1,9 g (5 mmol) der Verbindung (I-5-a-6) werden in 20 ml Essigester vorgelegt, mit 0,5 g (5 mmol) Triethylamin versetzt und bei 0° C 0,4 g (5 mmol) Acetylchlorid in 5 ml Essigester zugetropft. Man rührt 20 h bei Raumtempe-

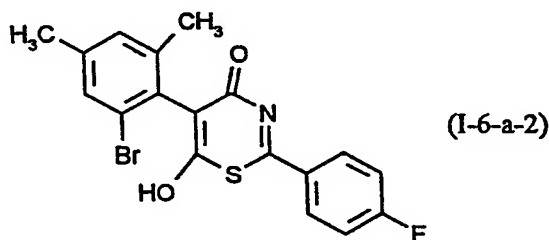
ratur, trennt den Niederschlag ab, wäscht zweimal mit 50 ml halbkonzentrierter Natriumchloridlösung, trocknet über Natriumsulfat und dampft im Vakuum ein. Der Rückstand wird an Kieselgel mit Toluol/Aceton 30 : 1 chromatographiert. Ausbeute 1,2 g (56% der Theorie) vom Schmelzpunkt 130 bis 132°C.

Beispiel (I-6-a-1)

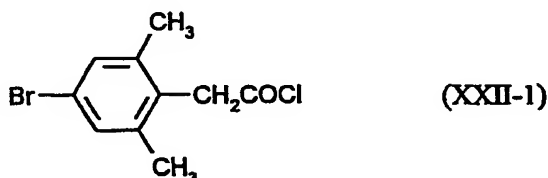


2,8 g (10 mmol) 2-(4-Brom-2,6-dimethylphenyl)-chlorcarbonylketen werden mit 1,6 g (10 mmol) 4-Fluorthio-
benzamid in 80 ml Toluol 6 h auf 50°C erwärmt. Der Niederschlag wird abgetrennt, mit Cyclohexan gewaschen
und getrocknet. Man erhält 3,0 g (74% der Theorie) vom Schmelzpunkt 275 bis 276°C.

Analog bzw. gemäß den allgemeinen Angaben zur Herstellung erhält man die folgende Verbindung der
Formel (I-6-a-2) vom Schmelzpunkt 235 bis 236°C.



Beispiel (XXII-1)



8 g der Verbindung gemäß Beispiel (XXV-1) werden mit 8,7 ml Thionylchlorid bis zum Ende der Gasentwick-
lung auf 80°C erhitzt. Überschüssiges Thionylchlorid wird im Vakuum entfernt und der Rückstand destilliert.

Ausbeute: 87% der Theorie; Fp.: 69—71°C.

Analog bzw. gemäß den allgemeinen Angaben zur Herstellung erhält man die folgenden Verbindungen der
Formel (XXII).

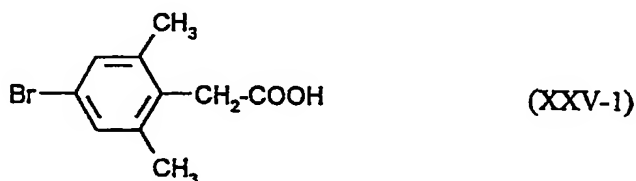
Tabelle 35



| Bsp.-Nr. | X | Y | Z | Kp [°C], (mbar) |
|----------|-------------------------------|-----------------|-------------------------------|-----------------|
| XXII-2 | CH ₃ | CH ₃ | Br | 114-116, 0.06 |
| XXII-3 | CH ₃ | Br | C ₂ H ₅ | 120-132, 0.1 |
| XXII-4 | CH ₃ | CH ₃ | Cl | * |
| XXII-5 | CH ₃ | Cl | CH ₃ | * |
| XXII-6 | C ₂ H ₅ | Br | C ₂ H ₅ | 131, 0.15 |

* Diese Säurechloride wurden als Rohprodukte für die Synthesen der Verbindungen II, III und XXXI verwendet und nicht näher charakterisiert.

Beispiel (XXV-1)

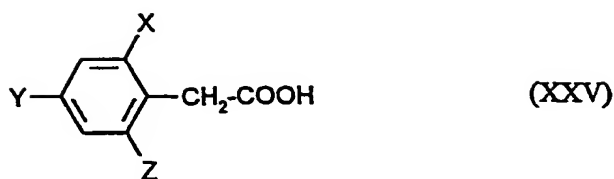


222,4 g (0,865 Mol) der Verbindung gemäß Beispiel (XXVI-1) und 80,56 g (1,438 Mol) Kaliumhydroxid in 210 ml Methanol und 105 ml Wasser werden 5 Stunden unter Rückfluß erhitzt. Nach dem Abkühlen engt man ein und löst den Rückstand in Wasser. Die wäßrige Phase wird mit Essigsäureethylester gewaschen und dann mit verdünnter Salzsäure gewaschen. Das ausgefallene Produkt wird abgesaugt, mit Wasser gewaschen und getrocknet.

Ausbeute: 197,5 g (94% der Theorie); Fp.: 185—187°C.

Analog bzw. gemäß den allgemeinen Angaben zur Herstellung erhält man die in der Tabelle 36 aufgeführten Verbindungen der Formel (XXV).

Tabelle 36

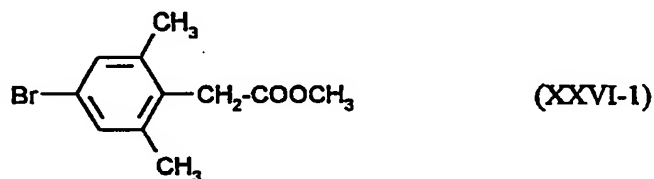


15

| Bsp.-Nr. | X | Y | Z | Fp. [°C] |
|----------|-------------------------------|-----------------|-------------------------------|----------|
| XXV-2 | CH ₃ | CH ₃ | Br | 174-176 |
| XXV-3 | C ₂ H ₅ | Br | CH ₃ | 122-123 |
| XXV-4 | CH ₃ | CH ₃ | Cl | 166-168 |
| XXV-5 | CH ₃ | Cl | CH ₃ | 178-180 |
| XXV-6 | C ₂ H ₅ | Br | C ₂ H ₅ | 143 |

25

Beispiel (XXVI-1)



40

349,3 g (1,044 Mol) der Verbindung gemäß Beispiel (XXVII-1) (94,57%ig), 475 ml Methanol und 842 ml 30%ige Natriummethanolatlösung in Methanol werden 5 Stunden unter Rückfluß erhitzt. Dann fügt man bei Raumtemperatur 126 ml konz. Schwefelsäure zu und erhitzt 1 Stunde unter Rückfluß. Das Lösungsmittel wird abdestilliert, der Rückstand mit Wasser versetzt und mit Methylenchlorid extrahiert. Nach dem Trocknen wird

45

filtriert, eingeeengt und schließlich destilliert.

Ausbeute: 222,4 g (82,9% der Theorie); Kp_{0,2} 98–100°C.

Analog bzw. gemäß den allgemeinen Vorschriften zur Herstellung erhält man die folgenden Verbindungen der Formel (XXVI).

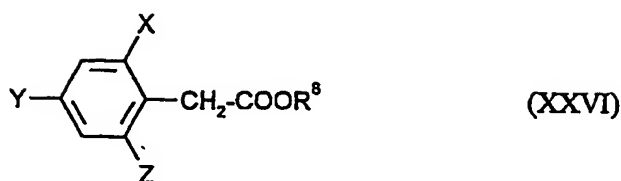
50

55

60

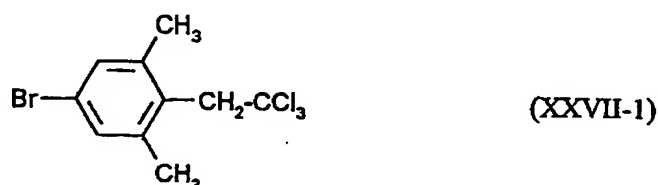
65

Tabelle 37



| Bsp.- Nr. | X | Y | Z | R ⁸ | Kp [°C], (mbar) |
|--------------|-------------------------------|-----------------|-------------------------------|-----------------|-----------------|
| XXVI-2 | CH ₃ | CH ₃ | Br | CH ₃ | 93-94, 0.2 |
| XXVI-3 | CH ₃ | Br | C ₂ H ₅ | CH ₃ | 160-165, 20 |
| XXVI-4 | CH ₃ | CH ₃ | Cl | CH ₃ | Öl |
| XXVI-5 | CH ₃ | Cl | CH ₃ | CH ₃ | 152-158, 16 |
| XXVI-6 | C ₂ H ₅ | Br | C ₂ H ₅ | CH ₃ | 90-95, 0.015 |

Beispiel (XXVII-1)

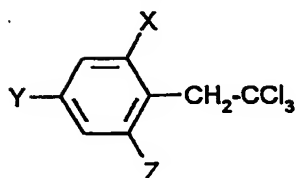


In eine Lösung von 326 g (3,175 Mol) tert.-Butylnitrit in 1270 ml tr. Acetonitril gibt man 326 g (2,673 Mol) wasserfreies Kupfer-II-chlorid. Zu der gut gekühlten Mischung tropft man 3130 g (32,27 m ≙ 2580 ml) 1,1-Dichlorethan, wobei man mittels Eiskühlung auf unter 30°C hält. Bei unter 30°C tropft man dann eine Lösung von 424 g (2,12 Mol) 4-Brom-2,6-dimethylanilin in 2120 ml Acetonitril zu. Man rührt bei Raumtemperatur so lange nach, bis die Gasentwicklung (N₂) beendet ist (ca. 3 Stunden). Die fast schwarze Lösung wird vorsichtig in 9 l 20%ige Salzsäure gegossen und mehrfach, insgesamt mit 9 l, Methyl-tert-butylether extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen werden mit 20%iger Salzsäure gewaschen und über Magnesiumsulfat wasserfrei getrocknet. Abfiltrieren, einengen. Das zurückbleibende Öl wird im Hochvakuum fraktioniert.

Ausbeute: 349,3 g (49% der Theorie); Kp_{0,1} 130–137°C.

Analog bzw. gemäß den allgemeinen Angaben zur Herstellung wurden die folgenden Verbindungen der Formel (XXVII) hergestellt:

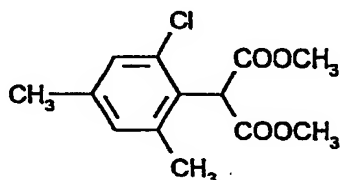
Tabelle 38



(XXVII)

| Bsp.- Nr. | X | Y | Z | Kp [°C], (mbar) |
|--------------|------------------------|---------------|------------------------|-----------------|
| XXVII-2 | CH_3 | CH_3 | Br | 110-115, 0.15 |
| XXVII-3 | CH_3 | Br | C_2H_5 | Öl |
| XXVII-4 | CH_3 | CH_3 | Cl | Öl |
| XXVII-5 | CH_3 | Cl | CH_3 | Öl |
| XXVII-6 | C_2H_5 | Br | C_2H_5 | Öl |

Beispiel VI-1

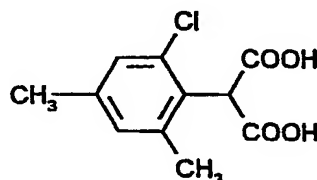


(VI-1)

Es wurden 7,1 g NaH (80%ig) in 278 ml Dimethylcarbonat vorgelegt und auf 80 bis 90°C erwärmt. Anschließend wurden 39 g 2-Chlor-4,6-dimethylphenyllessigsäuremethylester zugetropft und 20 h zum Rückfluß erhitzt. Es wurden weitere 3,4 g NaH (80%ig) zugegeben und nochmals 8 h zum Rückfluß erwärmt. Die Mischung wurde abgekühlt, noch vorhandenes NaH mit wenig Methanol zerstört und dann auf Eis gegossen. Nach dem Ansäuern mit halbkonzentrierter HCl wurde die organische Phase abgetrennt und die wäßrige Phase mehrfach mit Dichlormethan extrahiert. Die vereinigte organische Phase wurde getrocknet und eingengt. Ausbeute: 35,1 g eines Feststoffs mit einem Schmelzpunkt von 67 bis 70°C.

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): δ : 7,12 (s, 1H), 6,94 (s, 1H), 5,36 (s, 1H), 3,78 (s, 6H), 2,31 (s, 3H), 2,28 ppm (s, 3H).

Beispiel XXXV-1

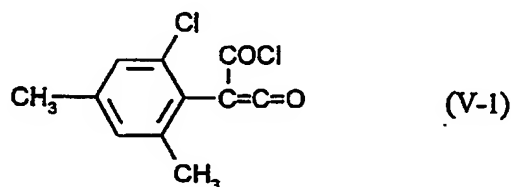


Es wurden 10 g 2-Chlor-4,6-dimethylphenylmalonsäuredimethylester gemäß Beispiel (VI-1) vorgelegt und nacheinander mit 20 ml Methanol und 6,8 g KOH gelöst und 9,1 ml Wasser versetzt. Nach einer Stunde wurde mit weiteren 20 ml Lösungsmittel (MeOH/Wasser 1 : 1) verdünnt. Die Mischung wurde 10 h zum Rückfluß erhitzt, dann abgekühlt und eingengt. Der verbleibende Rückstand wurde in wenig Wasser aufgenommen und einmal mit Toluol gewaschen. Anschließend wurde die wäßrige Phase weiter mit Wasser verdünnt, der gleiche

Anteil Ether zugesetzt und auf ca. -10°C abgekühlt. Es wurde mit konzentrierter HCl angesäuert (pH 1), die organische Phase abgetrennt und noch 1 bis 2 mal nachextrahiert. Die vereinigten organischen Phasen wurden getrocknet und eingengt. Der Rückstand wurde aus Toluol kristallisiert und ergab 7,6 g 2-Chlor-4,6-dimethylphenylmalonsäure mit einem Schmelzpunkt von 174 bis 176°C (Zersetzung).

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3) δ : 7,10 (s, 1H), 6,95 (s, 1H), 5,00 (s, 1H), 2,36 (s, 3H), 2,30 ppm (s, 3H).

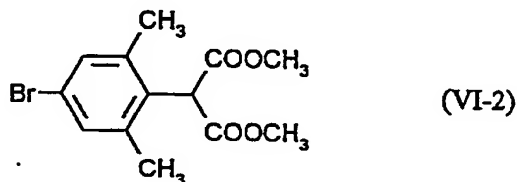
Beispiel V-1



Es wurden 7,6 g 2-Chlor-4,6-dimethylphenylmalonsäure gemäß Beispiel (XXXV-1) in 22 ml Toluol suspendiert und mit 19,5 ml Thionylchlorid tropfenweise versetzt. Die Mischung wurde 9,5 h auf 95°C erhitzt, abgekühlt und durch Überleiten von Argon von den flüchtigen Bestandteilen befreit. Die Reste an Thionylchlorid und das Lösungsmittel wurden bei 45°C im Hochvakuum abdestilliert. Man erhielt 6,6 g 2-Chlor-4,6-dimethylphenylchlorocarbonylketen als ein Öl, das leicht verunreinigt war mit 2-Chlor-4,6-dimethylphenylessigsäurechlorid.

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3) δ : 7,16 (s, 1H), 7,02 (s, 1H), 2,33 (s, 3H), 2,30 ppm (s, 3H).

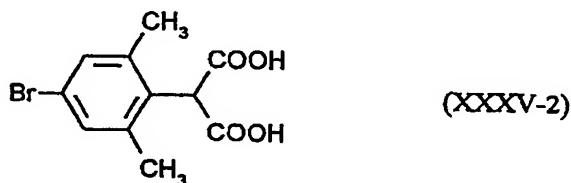
Beispiel (VI-2)



Es wurden in analoger Weise 70 g 4-Brom-2,6-dimethylphenylessigsäuremethylester mit 26,8 g NaH und 7,39 ml Dimethylcarbonat umgesetzt. Nach der Aufarbeitung wurden 95,4 g Rohprodukt (86,5%ig) erhalten.

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3) δ : 7,22 (s, 2H), 5,00 (s, 4H), 3,75 (s, 6H), 2,33 ppm (s, 6H).

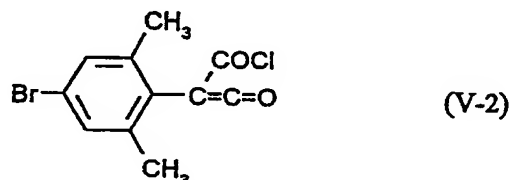
Beispiel (XXXV-2)



Es wurden in analoger Weise 85 g 4-Brom-2,6-dimethylphenylmalonsäuredimethylester gemäß Beispiel (VI-2) in 158 ml Methanol mit 49,6 g KOH in 66 ml H_2O eingesetzt. Nach der Aufarbeitung wurden 59,7 g der Malonsäure erhalten. Schmelzpunkt 164 bis 167°C (Zersetzung).

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3) δ : 7,20 (s, 2H), 7,00–6,00 (OH), 4,83 (s, 1H), 2,30 ppm (s, 6H).

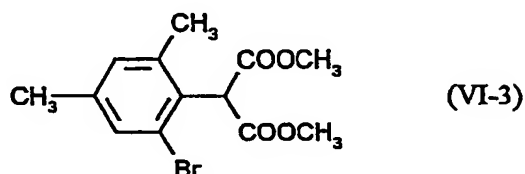
Beispiel (V-2)



Es wurden in analoger Weise 59 g 4-Brom-2,6-dimethylphenylmalonsäure in 143 ml Toluol mit 128 ml Thionylchlorid umgesetzt und 49,5 g als Rohprodukt isoliert.

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3) δ : 7,31 (s, 2H), 2,33 ppm (s, 6H).

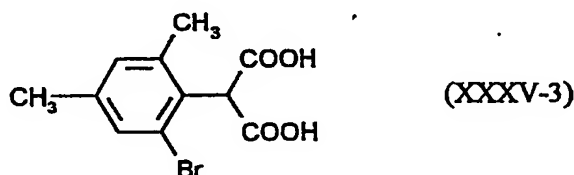
Beispiel (VI-3)



Es wurden in analoger Weise 23 g 2-Brom-4,6-dimethylphenyllessigsäuremethylester mit 9,5 g NaH (80%ig) und 242 ml Dimethylcarbonat umgesetzt. Nach der Aufarbeitung wurden 31,2 g Rohprodukt (82%ig) erhalten.

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3) δ : 7,31 (s, 1H), 6,98 (s, 1H), 5,45 (s, 1H), 3,88 (s, 6H), 2,32 (s, 3H), 2,28 ppm (s, 3H).

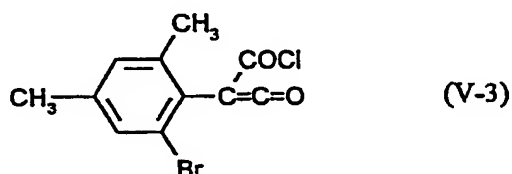
Beispiel (XXXV-3)



Es wurden in analoger Weise 27 g 2-Brom-4,6-dimethylphenylmalonsäuredimethylester gemäß Beispiel (VI-3) in 50 ml Methanol mit 15,7 g KOH in 21 ml Wasser umgesetzt. Nach der Aufarbeitung wurden 17,4 g Malonsäure erhalten. Schmelzpunkt 167 bis 169°C (Zersetzung).

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3) δ : 8,20—7,00 (OH), 7,26 (s, 1H), 6,98 (s, 1H), 5,07 (s, 1H), 2,35 (s, 3H), 2,28 ppm (s, 3H).

Beispiel (V-3)



Es wurden in analoger Weise 17 g 2-Brom-4,6-dimethylphenylmalonsäure gemäß Beispiel (XXXV-3) in 41 ml Toluol mit 36,8 ml Thionylchlorid umgesetzt und 15,1 g als Rohprodukt isoliert.

IR: ν = 2130 (Keten)

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3) δ : 7,28 (s, 1H), 7,00 (s, 1H), 2,35 (s, 3H), 2,29 ppm (s, 3H).

Anwendungsbeispiele

Beispiel A

Phaedon-Larven-Test

Lösungsmittel: 7 Gewichtsteile Dimethylformamid
Emulgator: 1 Gewichtsteil Alkylarylpolglykolether

Zur Herstellung einer zweckmäßigen Wirkstoffzubereitung vermischt man 1 Gewichtsteil Wirkstoff mit der angegebenen Menge Lösungsmittel und der angegebenen Menge Emulgator und verdünnt das Konzentrat mit Wasser auf die gewünschte Konzentration.

Kohlblätter (*Brassica oleracea*) werden durch Tauchen in die Wirkstoffzubereitung der gewünschten Konzen-

tration behandelt und mit Meerrettichblattkäfer-Larven (*Phaedon cochleariae*) besetzt, solange die Blätter noch feucht sind.

Nach der gewünschten Zeit werden die Pflanzen mit Meerrettichblattkäfer-Larven (*Phaedon cochleariae*) besetzt. Nach jeweils 3 Tagen wird die Abtötung in % bestimmt. Dabei bedeutet 100%, daß alle Käfer-Larven abgetötet wurden; 0% bedeutet, daß keine Käfer-Larven abgetötet wurden.

In diesem Test bewirkten z. B. die Verbindungen gemäß den Herstellungsbeispielen (I-2-a-2), (I-2-b-2), (I-2-a-1), (I-2-b-1), (I-2-b-4), (I-1-a-2), (I-1-a-1), (I-1-b-2) und (I-1-b-4) bei einer beispielhaften Wirkstoffkonzentration von 0,1% eine Abtötung von 100% nach 7 Tagen.

Beispiel B

Plutella-Test

Lösungsmittel: 7 Gewichtsteile Dimethylformamid
Emulgator: 1 Gewichtsteil Alkylarylpolyglykoether

Zur Herstellung einer zweckmäßigen Wirkstoffzubereitung vermischt man 1 Gewichtsteil Wirkstoff mit der angegebenen Menge Lösungsmittel und der angegebenen Menge Emulgator und verdünnt das Konzentrat mit Wasser auf die gewünschte Konzentration.

Kohlblätter (*Brassica oleracea*) werden durch Tauchen in die Wirkstoffzubereitung der gewünschten Konzentration behandelt und mit Raupen der Kohlschabe (*Plutella xylostella*) besetzt, solange die Blätter noch feucht sind.

Nach der gewünschten Zeit wird die Abtötung in % bestimmt. Dabei bedeutet 100%, daß alle Raupen abgetötet wurden; 0% bedeutet, daß keine Raupen abgetötet wurden.

In diesem Test bewirkten z. B. die Verbindungen gemäß den Herstellungsbeispielen (I-2-b-2), (I-2-b-1), (I-1-b-2), (I-1-b-4), (I-1-c-2), (I-1-a-5) und (I-1-a-6) bei einer beispielhaften Wirkstoffkonzentration von 0,1% eine Abtötung von 100% nach 7 Tagen.

Beispiel C

Nephotettix-Test

Lösungsmittel: 7 Gewichtsteile Dimethylformamid
Emulgator: 1 Gewichtsteil Alkylarylpolyglykoether

Zur Herstellung einer zweckmäßigen Wirkstoffzubereitung vermischt man 1 Gewichtsteil Wirkstoff mit der angegebenen Menge Lösungsmittel und der angegebenen Menge Emulgator und verdünnt das Konzentrat mit Wasser auf die gewünschte Konzentration.

Reiskeimlinge (*Oryza sativa*) werden durch Tauchen in die Wirkstoffzubereitung der gewünschten Konzentration behandelt und mit der Grünen Reizikade (*Nephotettix cincticeps*) besetzt, solange die Keimlinge noch feucht sind.

Nach der gewünschten Zeit wird die Abtötung in % bestimmt. Dabei bedeutet 100%, daß alle Zikaden abgetötet wurden; 0% bedeutet, daß keine Zikaden abgetötet wurden.

In diesem Test bewirkten z. B. die Verbindungen gemäß den Herstellungsbeispielen (I-2-a-2), (I-2-a-1), (I-2-b-1), (I-1-a-2), (I-1-a-1), (I-1-b-2), (I-1-b-3), (I-1-b-4), (I-1-c-2), (I-1-a-5) und (I-1-a-6) bei einer beispielhaften Wirkstoffkonzentration von 0,1% eine Abtötung von 100% nach 6 Tagen.

Beispiel D

Myzus-Test

Lösungsmittel: 7 Gewichtsteile Dimethylformamid
Emulgator: 1 Gewichtsteil Alkylarylpolyglykoether

Zur Herstellung einer zweckmäßigen Wirkstoffzubereitung vermischt man 1 Gewichtsteil Wirkstoff mit der angegebenen Menge Lösungsmittel und der angegebenen Menge Emulgator und verdünnt das Konzentrat mit Wasser auf die gewünschte Konzentration.

Kohlblätter (*Brassica oleracea*), die stark von der Pfirsichblattlaus (*Myzus persicae*) befallen sind, werden durch Tauchen in die Wirkstoffzubereitung der gewünschten Konzentration behandelt.

Nach der gewünschten Zeit wird die Abtötung in % bestimmt. Dabei bedeutet 100%, daß alle Blattläuse abgetötet wurden; 0% bedeutet, daß keine Blattläuse abgetötet wurden.

In diesem Test bewirkten z. B. die Verbindungen gemäß den Herstellungsbeispielen (I-2-a-1), (I-2-a-2), (I-2-b-2), (I-1-b-3), (I-1-c-2) und (I-1-a-6) bei einer beispielhaften Wirkstoffkonzentration von 0,1% eine Abtötung von 100% nach 6 Tagen.

Beispiel E

Tetranychus-Test (OP-resistent/Tauchbehandlung)

- 5 Lösungsmittel: 7 Gewichtsteile Dimethylformamid
Emulgator: 1 Gewichtsteil Alkylarylpolyglykolether

10 Zur Herstellung einer zweckmäßigen Wirkstoffzubereitung vermischt man 1 Gewichtsteil Wirkstoff mit der angegebenen Menge Lösungsmittel und der angegebenen Menge Emulgator und verdünnt das Konzentrat mit Wasser auf die gewünschten Konzentrationen.

Bohnenpflanzen (*Phaseolus vulgaris*), die stark von allen Entwicklungsstadien der gemeinen Spinnmilbe oder Bohnen-spinnmilbe (*Tetranychus urticae*) befallen sind, werden in eine Wirkstoffzubereitung der gewünschten Konzentration getaucht.

15 Nach der gewünschten Zeit wird die Abtötung in % bestimmt. Dabei bedeutet 100%, daß alle Spinnmilben abgetötet wurden; 0% bedeutet, daß keine Spinnmilben abgetötet wurden.

In diesem Test hatten z. B. die Verbindungen gemäß den Herstellungsbeispielen (I-2-a-2), (I-2-b-2), (I-2-b-3), (I-2-a-1) und (I-2-b-4) bei einer beispielhaften Wirkstoffkonzentration von 0,01% eine Wirkung von 100% nach 13 Tagen.

20

Beispiel F

Pre-emergence-Test

- 25 Lösungsmittel: 5 Gewichtsteile Aceton
Emulgator: 1 Gewichtsteil Alkylarylpolyglykolether

30 Zur Herstellung einer zweckmäßigen Wirkstoffzubereitung vermischt man 1 Gewichtsteil Wirkstoff mit der angegebenen Menge Lösungsmittel, gibt die angegebene Menge Emulgator zu und verdünnt das Konzentrat mit Wasser auf die gewünschte Konzentration.

35 Samen der Testpflanzen werden im normalen Boden ausgesät und nach 24 Stunden mit der Wirkstoffzubereitung begossen. Dabei hält man die Wassermenge pro Flächeneinheit zweckmäßigerweise konstant. Die Wirkstoffkonzentration in der Zubereitung spielt keine Rolle, entscheidend ist nur die Aufwandmenge des Wirkstoffs pro Flächeneinheit. Nach drei Wochen wird der Schädigungsgrad der Pflanzen bonitiert in % Schädigung im Vergleich zur Entwicklung der unbehandelten Kontrolle. Es bedeuten:
0% = keine Wirkung (wie unbehandelte Kontrolle)
100% = totale Vernichtung

40

Pre emergence Test/Gewächshaus

45

50

55

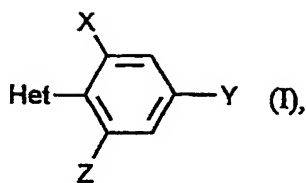
60

| Bsp.-Nr. | g/ha | Beta vulgaris | Alopecurus myosuroides | Avena fatua | Setaria viridis | Sinapis arvensis l. |
|----------|------|---------------|------------------------|-------------|-----------------|---------------------|
| I-1-a-2 | 250 | 0 | 100 | 60 | 100 | 90 |
| I-1-b-2 | 250 | 0 | 100 | 100 | 100 | - |
| I-1-b-3 | 250 | 0 | - | 80 | 100 | 95 |
| I-1-b-4 | 250 | 0 | - | 100 | 100 | 95 |
| I-1-c-2 | 250 | 0 | 95 | 80 | 100 | 100 |
| I-1-a-5 | 250 | - | 100 | 100 | 100 | 100 |
| I-1-a-6 | 250 | - | 95 | 95 | 100 | 100 |

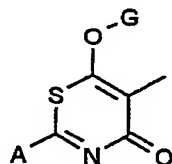
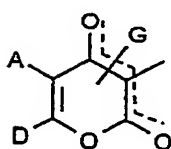
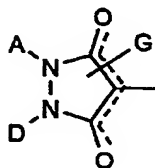
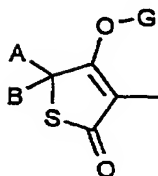
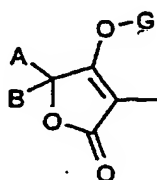
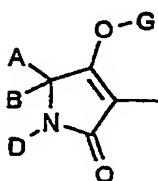
65

Patentansprüche

1. Verbindungen der Formel (I)

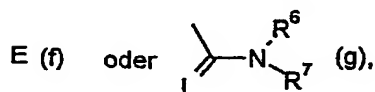
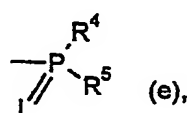
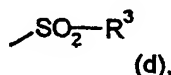
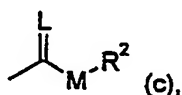


in welcher
 X für Alkyl steht,
 Y für Halogen oder Alkyl steht und
 Z für Halogen oder Alkyl steht,
 mit der Maßgabe, daß immer einer der Reste Y und Z für Halogen und der andere für Alkyl steht,
 Het für eine der Gruppen



worin

A für Wasserstoff, für jeweils gegebenenfalls durch Halogen substituiertes Alkyl, Alkenyl, Alkoxyalkyl, Polyalkoxyalkyl oder Alkylthioalkyl, für jeweils gesättigtes oder ungesättigtes und gegebenenfalls substituiertes Cycloalkyl oder Heterocyclyl oder für jeweils gegebenenfalls durch Halogen, Alkyl, Halogenalkyl, Alkoxy, Halogenalkoxy, Cyano oder Nitro substituiertes Aryl, Arylalkyl oder Hetaryl steht,
 B für Wasserstoff, Alkyl oder Alkoxyalkyl steht, oder
 A und B gemeinsam mit dem Kohlenstoffatom an das sie gebunden sind für einen gesättigten oder ungesättigten, gegebenenfalls substituierten Carbocyclus oder Heterocyclus stehen,
 D für Wasserstoff oder für einen gegebenenfalls substituierten Rest aus der Reihe Alkyl, Alkenyl, Alkyl, Alkoxyalkyl, Polyalkoxyalkyl, Alkylthioalkyl, gesättigtes oder ungesättigtes Cycloalkyl, gesättigte oder ungesättigte Heterocyclyl, Arylalkyl, Aryl, Hetarylalkyl oder Hetaryl steht oder
 A und D gemeinsam mit den Atomen an die sie gebunden sind für einen gesättigten oder ungesättigten und gegebenenfalls substituierten Carbocyclus oder Heterocyclus stehen,
 G im Fall, daß Het für einen der Reste (1), (2), (3), (5) oder (6) steht, für Wasserstoff (a) oder, im Fall, daß Het für einen der Reste (1), (2), (3), (4), (5) oder (6) steht, für eine der Gruppen



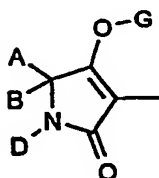
steht.

2. Verbindungen der Formel (I) gemäß Anspruch 1, in welcher

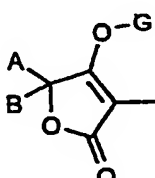
X für C₁—C₆-Alkyl steht,Y für Halogen oder C₁—C₆-Alkyl steht,Z für Halogen oder C₁—C₆-Alkyl steht,

wobei immer einer der Substituenten Y und Z für Halogen und der andere für Alkyl steht,

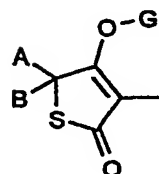
Het für eine der Gruppen



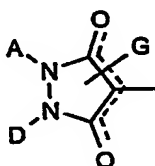
(1).



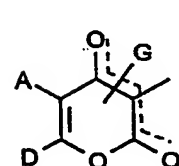
(2).



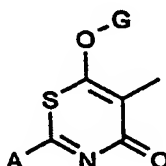
(3).



(4).



(5) oder



(6) steht,

A für Wasserstoff, für jeweils gegebenenfalls durch Halogen substituiertes C₁—C₁₂-Alkyl, C₂—C₈-Alkenyl, C₁—C₁₀-Alkoxy-C₁—C₈-alkyl, Poly-C₁—C₈-alkoxy-C₁—C₈-alkyl oder C₁—C₁₀-Alkylthio-C₁—C₆-alkyl, für jeweils gegebenenfalls durch Halogen, C₁—C₆-Alkyl oder C₁—C₆-Alkoxy substituiertes C₃—C₈-Cycloalkyl, in welchem gegebenenfalls eine oder zwei Methylengruppen durch Sauerstoff und/oder Schwefel ersetzt sind oder für jeweils gegebenenfalls durch Halogen, C₁—C₆-Alkyl, C₁—C₆-Halogenalkyl, C₁—C₆-Alkoxy, C₁—C₆-Halogenalkoxy, Cyano oder Nitro substituiertes Phenyl, Naphthyl, Phenyl-C₁—C₆-alkyl, Naphthyl-C₁—C₆-alkyl oder Hetaryl mit 5 oder 6 Ringatomen und ein bis drei Heteroatomen aus der Reihe Sauerstoff, Schwefel und Stickstoff steht,

B für Wasserstoff, C₁—C₁₂-Alkyl oder C₁—C₈-Alkoxy-C₁—C₆-alkyl steht oder

A, B und das Kohlenstoffatom an das sie gebunden sind, für C₃—C₁₀-Cycloalkyl oder C₅—C₁₀-Cycloalkenyl stehen, worin gegebenenfalls eine Methylengruppe durch Sauerstoff oder Schwefel ersetzt ist und welche gegebenenfalls durch C₁—C₈-Alkyl, C₃—C₁₀-Cycloalkyl, C₁—C₈-Halogenalkyl, C₁—C₈-Alkoxy, C₁—C₈-Alkylthio, Halogen oder Phenyl substituiert sind oder

A, B und das Kohlenstoffatom, an das sie gebunden sind, für C₅—C₆-Cycloalkyl stehen, welches durch eine gegebenenfalls ein oder zwei Sauerstoff- und/oder Schwefelatome enthaltende Alkylendiyl-, oder durch eine Alkylendioxy- oder durch eine Alkylendithioyl-Gruppe substituiert ist, die mit dem Kohlenstoffatom, an das sie gebunden ist, einen weiteren fünf- bis achtegliedrigen Ring bildet oder

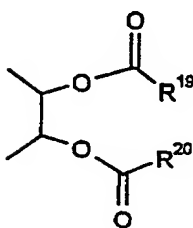
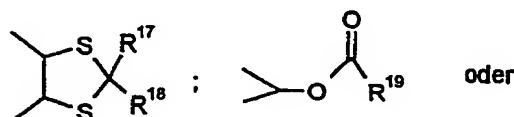
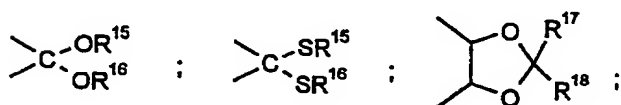
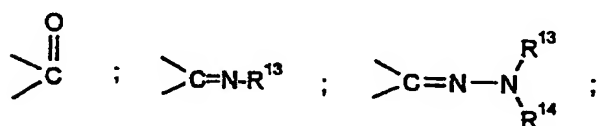
A, B und das Kohlenstoffatom, an das sie gebunden sind für C₃—C₈-Cycloalkyl oder C₅—C₈-Cycloalkenyl stehen, in welchen zwei Substituenten gemeinsam mit Kohlenstoffatomen, an die sie gebunden sind, für jeweils gegebenenfalls durch C₁—C₆-Alkyl, C₁—C₆-Alkoxy oder Halogen substituiertes C₃—C₆-Alkandiyl, C₃—C₆-Alkendiyl oder C₄—C₆-Alkandiendiyl stehen, worin jeweils gegebenenfalls eine Methylengruppe durch Sauerstoff oder Schwefel ersetzt ist,

D für Wasserstoff, für jeweils gegebenenfalls durch Halogen substituiertes C₁—C₁₂-Alkyl, C₃—C₈-Alkenyl, C₃—C₅-Alkynyl, C₁—C₁₀-Alkoxy-C₂—C₈-alkyl, Poly-C₁—C₈-alkoxy-C₂—C₈-alkyl oder C₁—C₁₀-Alkylthio-C₂—C₈-alkyl, für gegebenenfalls durch Halogen, C₁—C₄-Alkyl, C₁—C₄-Alkoxy oder C₁—C₄-Halogenalkyl substituiertes C₃—C₈-Cycloalkyl, in welchem gegebenenfalls eine oder zwei nicht direkt benachbarte Methylengruppen durch Sauerstoff und/oder Schwefel ersetzt sind oder für jeweils gegebenenfalls durch Halogen, C₁—C₆-Alkyl, C₁—C₆-Halogenalkyl, C₁—C₆-Alkoxy, C₁—C₆-Halogenalkoxy, Cyano oder Nitro substituiertes Phenyl, Hetaryl mit 5 bis 6 Ringatomen und ein oder zwei Heteroatomen aus der Reihe Sauerstoff, Schwefel und Stickstoff, Phenyl-C₁—C₆-alkyl oder Hetaryl-C₁—C₆-alkyl mit 5 bis 6 Ringatomen und ein oder zwei Heteroatomen aus der Reihe Sauerstoff, Schwefel und Stickstoff steht oder

A und D gemeinsam für eine C₃—C₆-Alkandiyl-, C₃—C₆-Alkendiyl- oder C₄—C₆-Alkandiendiylgruppe stehen, in welchen jeweils gegebenenfalls eine Methylengruppe durch Sauerstoff oder Schwefel ersetzt ist und

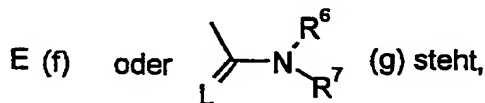
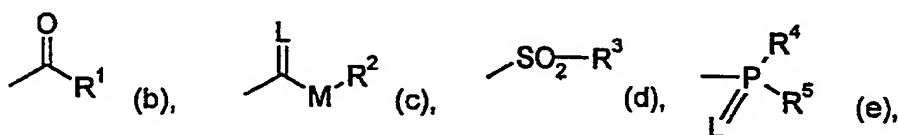
welche jeweils gegebenenfalls substituiert sind durch Halogen, Hydroxy, Mercapto oder jeweils gegebenenfalls durch Halogen substituiertes C₁–C₁₀-Alkyl, C₁–C₆-Alkoxy, C₁–C₆-Alkylthio, C₃–C₇-Cycloalkyl, Phenyl oder Benzyloxy oder durch eine weitere, einen ankondensierten Ring bildende C₃–C₆-Alkandiyl-, C₃–C₆-Alkendiyl- oder C₄–C₆-Alkadiendiylgruppe, in welchen gegebenenfalls jeweils eine Methylengruppe durch Sauerstoff oder Schwefel ersetzt ist und welche gegebenenfalls durch C₁–C₆-Alkyl substituiert sind oder in welchen gegebenenfalls zwei benachbarte Substituenten gemeinsam mit den Kohlenstoffatomen, an die sie gebunden sind, einen weiteren gesättigten oder ungesättigten Carbocyclus mit 5 oder 6 Ringatomen bilden oder

A und D gemeinsam für eine C₃–C₆-Alkandiyl- oder C₃–C₆-Alkendiylgruppe stehen, worin jeweils gegebenenfalls eine der folgenden Gruppen



enthalten ist,

G im Fall, daß Het für einen der Reste (1), (2), (3), (5) oder (6) steht, für Wasserstoff (a) oder, im Fall, daß Het für einen der Reste (1), (2), (3), (4), (5) oder (6) steht, für eine der Gruppen



in welchen

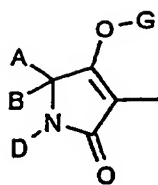
E für ein Metallionäquivalent oder ein Ammoniumion steht,

L für Sauerstoff oder Schwefel steht und

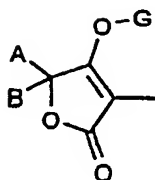
M für Sauerstoff oder Schwefel steht,

R¹ für jeweils gegebenenfalls durch Halogen substituiertes C₁–C₂₀-Alkyl, C₂–C₂₀-Alkenyl, C₁–C₈-Alkoxy-C₁–C₈-alkyl, C₁–C₈-Alkylthio-C₁–C₈-alkyl oder Poly-C₁–C₈-alkoxy-C₁–C₈-alkyl oder für gegebenenfalls durch Halogen, C₁–C₆-Alkyl oder C₁–C₆-Alkoxy substituiertes C₃–C₈-Cycloalkyl, in welchem gegebenenfalls eine oder zwei Methylengruppen durch Sauerstoff und/oder Schwefel ersetzt sind, für gegebenenfalls durch Halogen, Cyano, Nitro, C₁–C₆-Alkyl, C₁–C₆-Alkoxy, C₁–C₆-Halogenalkyl, C₁–C₆-Halogenalkoxy, C₁–C₆-Alkylthio oder C₁–C₆-Alkylsulfonyl substituiertes Phenyl, für gegebenenfalls durch Halogen, Nitro, Cyano, C₁–C₆-Alkyl, C₁–C₆-Alkoxy, C₁–C₆-Halogenalkyl oder

C_1 — C_6 -Halogenalkoxy substituiertes Phenyl- C_1 — C_6 -alkyl,
 für gegebenenfalls durch Halogen oder C_1 — C_6 -Alkyl substituiertes 5- oder 6gliedriges Hetaryl mit ein oder
 zwei Heteroatomen aus der Reihe Sauerstoff, Schwefel und Stickstoff,
 für gegebenenfalls durch Halogen oder C_1 — C_6 -Alkyl substituiertes Phenoxy- C_1 — C_6 -alkyl oder
 5 für gegebenenfalls durch Halogen, Amino oder C_1 — C_6 -Alkyl substituiertes 5- oder 6gliedriges Hetaryloxy-
 C_1 — C_6 -alkyl mit ein oder zwei Heteroatomen aus der Reihe Sauerstoff, Schwefel und Stickstoff steht,
 R^2 für jeweils gegebenenfalls durch Halogen substituiertes C_1 — C_{20} -Alkyl, C_2 — C_{20} -Alkenyl, C_1 — C_8 -Al-
 koxy- C_2 — C_8 -alkyl oder Poly- C_1 — C_8 -alkoxy- C_2 — C_8 -alkyl,
 für gegebenenfalls durch Halogen, C_1 — C_6 -Alkyl oder C_1 — C_6 -Alkoxy substituiertes C_3 — C_8 -Cycloalkyl
 10 oder
 für jeweils gegebenenfalls durch Halogen, Cyano, Nitro, C_1 — C_6 -Alkyl, C_1 — C_6 -Alkoxy, C_1 — C_6 -Halogenal-
 kyl oder C_1 — C_6 -Halogenalkoxy substituiertes Phenyl oder Benzyl steht,
 R^3 für gegebenenfalls durch Halogen substituiertes C_1 — C_8 -Alkyl oder für jeweils gegebenenfalls durch
 Halogen, C_1 — C_6 -Alkyl, C_1 — C_6 -Alkoxy, C_1 — C_4 -Halogenalkyl, C_1 — C_4 -Halogenalkoxy, Cyano oder Nitro
 15 substituiertes Phenyl oder Benzyl steht,
 R^4 und R^5 unabhängig voneinander für jeweils gegebenenfalls durch Halogen substituiertes C_1 — C_8 -Alkyl,
 C_1 — C_5 -Alkoxy, C_1 — C_8 -Alkylamino, Di-(C_1 — C_8 -alkyl)amino, C_1 — C_8 -Alkylthio oder C_2 — C_8 -Alkenylthio
 oder für jeweils gegebenenfalls durch Halogen, Nitro, Cyano, C_1 — C_4 -Alkoxy, C_1 — C_4 -Halogenalkoxy,
 C_1 — C_4 -Alkylthio, C_1 — C_4 -Halogenalkylthio, C_1 — C_4 -Alkyl oder C_1 — C_4 -Halogenalkyl substituiertes Phenyl,
 20 Phenoxy oder Phenylthio stehen,
 R^6 und R^7 unabhängig voneinander für Wasserstoff, für jeweils gegebenenfalls durch Halogen substituiertes
 C_1 — C_5 -Alkyl, C_3 — C_8 -Cycloalkyl, C_1 — C_8 -Alkoxy, C_3 — C_8 -Alkenyl oder C_1 — C_8 -Alkoxy- C_2 — C_8 -alkyl, für
 jeweils gegebenenfalls durch Halogen, C_1 — C_5 -Alkyl, C_1 — C_8 -Halogenalkyl oder C_1 — C_8 -Alkoxy substitu-
 iertes Phenyl oder Benzyl oder zusammen für einen gegebenenfalls durch C_1 — C_6 -Alkyl substituierten
 25 C_3 — C_6 -Alkylrest stehen, in welchem gegebenenfalls eine Methylengruppe durch Sauerstoff oder Schwefel
 ersetzt ist,
 R^{13} für Wasserstoff oder für jeweils gegebenenfalls durch Halogen substituiertes C_1 — C_8 -Alkyl oder
 C_1 — C_8 -Alkoxy, für gegebenenfalls durch Halogen, C_1 — C_4 -Alkyl oder C_1 — C_4 -Alkoxy substituiertes
 C_3 — C_8 -Cycloalkyl, in welchem gegebenenfalls eine Methylengruppe durch Sauerstoff oder Schwefel er-
 30 setzt ist, oder für jeweils gegebenenfalls durch Halogen, C_1 — C_6 -Alkyl, C_1 — C_6 -Alkoxy, C_1 — C_4 -Halogenal-
 kyl, C_1 — C_4 -Halogenalkoxy, Nitro oder Cyano substituiertes Phenyl, Phenyl- C_1 — C_4 -alkyl oder Phenyl-
 C_1 — C_4 -alkoxy steht,
 R^{14} für Wasserstoff oder C_1 — C_8 -Alkyl steht oder
 R^{13} und R^{14} gemeinsam für C_4 — C_6 -Alkandiyl stehen,
 35 R^{15} und R^{16} gleich oder verschieden sind und für C_1 — C_6 -Alkyl stehen oder
 R^{15} und R^{16} gemeinsam für einen C_2 — C_4 -Alkandiylrest stehen, der gegebenenfalls durch C_1 — C_6 -Alkyl,
 C_1 — C_6 -Halogenalkyl oder durch gegebenenfalls durch Halogen, C_1 — C_6 -Alkyl, C_1 — C_4 -Halogenalkyl,
 C_1 — C_6 -Alkoxy, C_1 — C_4 -Halogenalkoxy, Nitro oder Cyano substituiertes Phenyl substituiert ist,
 R^{17} und R^{18} unabhängig voneinander für Wasserstoff, für gegebenenfalls durch Halogen substituiertes
 40 C_1 — C_8 -Alkyl oder für gegebenenfalls durch Halogen, C_1 — C_6 -Alkyl, C_1 — C_6 -Alkoxy, C_1 — C_4 -Halogenalkyl,
 C_1 — C_4 -Halogenalkoxy, Nitro oder Cyano substituiertes Phenyl oder
 R^{17} und R^{18} gemeinsam mit dem Kohlenstoffatom, an das sie gebunden sind, für eine Carbonylgruppe, für
 gegebenenfalls durch C_1 — C_4 -Alkyl oder C_1 — C_4 -Alkoxy substituiertes C_5 — C_7 -Cycloalkyl, in dem gegebe-
 nenfalls eine Methylengruppe durch Sauerstoff oder Schwefel ersetzt ist,
 45 R^{19} und R^{20} unabhängig voneinander für C_1 — C_{10} -Alkyl, C_2 — C_{10} -Alkenyl, C_1 — C_{10} -Alkoxy, C_1 — C_{10} -Alkyl-
 amino, C_3 — C_{10} -Alkenylamino, Di-(C_1 — C_{10} -alkyl)amino oder Di-(C_3 — C_{10} -alkenyl)amino stehen.
 3. Verbindungen der Formel (I) gemäß Anspruch 1, in welcher
 X für C_1 — C_4 -Alkyl steht,
 Y für Fluor, Chlor, Brom oder C_1 — C_4 -Alkyl steht,
 50 Z für Fluor, Chlor, Brom oder C_1 — C_4 -Alkyl steht,
 wobei immer einer der Reste Y und Z für Halogen und der andere für Alkyl steht,
 Het für eine der Gruppen

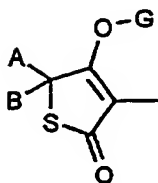


(1),

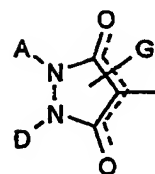


(2),

5



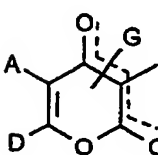
(3),



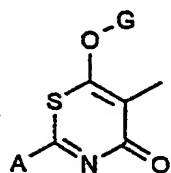
(4),

10

15



(5) oder



(6) steht,

20

25

A für Wasserstoff, für jeweils gegebenenfalls durch Fluor oder Chlor substituiertes C₁–C₁₀-Alkyl, C₂–C₆-Alkenyl, C₁–C₈-Alkoxy-C₁–C₆-alkyl, Poly-C₁–C₆-alkoxy-C₁–C₆-alkyl oder C₁–C₈-Alkylthio-C₁–C₆-alkyl oder für gegebenenfalls durch Fluor, Chlor, C₁–C₄-Alkyl oder C₁–C₄-Alkoxy substituiertes C₃–C₇-Cycloalkyl, in welchem gegebenenfalls eine oder zwei Methylengruppen durch Sauerstoff und/oder Schwefel ersetzt sind oder für jeweils gegebenenfalls durch Fluor, Chlor, Brom, C₁–C₄-Alkyl, C₁–C₄-Halogenalkyl, C₁–C₄-Alkoxy, C₁–C₄-Halogenalkoxy, Cyano oder Nitro substituiertes Phenyl, Furanyl, Pyridyl, Imidazolyl, Triazolyl, Pyrazolyl, Indolyl, Thiazolyl, Thienyl oder Phenyl-C₁–C₄-alkyl steht,

B für Wasserstoff, C₁–C₁₀-Alkyl oder C₁–C₆-Alkoxy-C₁–C₄-alkyl steht oder

A, B und das Kohlenstoffatom an das sie gebunden sind, für C₃–C₈-Cycloalkyl oder C₃–C₈-Cycloalkenyl stehen, worin jeweils gegebenenfalls eine Methylengruppe durch Sauerstoff oder Schwefel ersetzt ist und welche gegebenenfalls durch C₁–C₆-Alkyl, C₃–C₈-Cycloalkyl, C₁–C₃-Halogenalkyl, C₁–C₆-Alkoxy, C₁–C₆-Alkylthio, Fluor, Chlor oder Phenyl substituiert sind oder

A, B und das Kohlenstoffatom, an das sie gebunden sind, für C₃–C₆-Cycloalkyl stehen, welches durch eine gegebenenfalls ein oder zwei Sauerstoff- oder Schwefelatome enthaltende Alkylendiyl- oder durch eine Alkylendioxy- oder durch eine Alkylendithiol-Gruppe substituiert ist, die mit dem Kohlenstoffatom, an das sie gebunden ist, einen weiteren fünf- bis siebengliedrigen Ring bildet oder

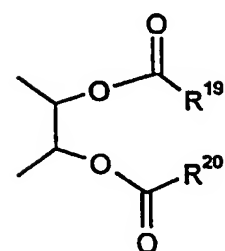
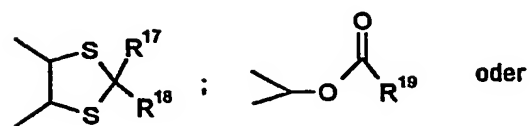
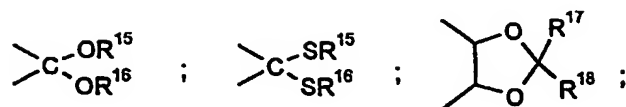
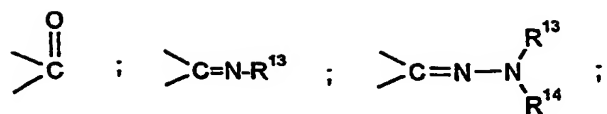
A, B und das Kohlenstoffatom, an das sie gebunden sind, für C₃–C₆-Cycloalkyl oder C₃–C₆-Cycloalkenyl stehen, in welchen zwei Substituenten gemeinsam mit den Kohlenstoffatomen, an die sie gebunden sind, für jeweils gegebenenfalls durch C₁–C₅-Alkyl, C₁–C₅-Alkoxy, Fluor, Chlor oder Brom substituiertes C₃–C₅-Alkandiyl, C₃–C₅-Alkendiyl oder Butadiendiyl stehen, worin jeweils gegebenenfalls eine Methylengruppe durch Sauerstoff oder Schwefel ersetzt ist,

D für Wasserstoff, für jeweils gegebenenfalls durch Fluor oder Chlor substituiertes C₁–C₁₀-Alkyl, C₃–C₆-Alkenyl, C₃–C₆-Alkyl, C₁–C₈-Alkoxy-C₂–C₆-alkyl, Poly-C₁–C₆-alkoxy-C₂–C₆-alkyl oder C₁–C₈-Alkylthio-C₂–C₆-alkyl, für gegebenenfalls durch Fluor, Chlor, C₁–C₄-Alkyl, C₁–C₄-Alkoxy oder C₁–C₂-Halogenalkyl substituiertes C₃–C₇-Cycloalkyl, in welchem gegebenenfalls eine oder zwei nicht direkt benachbarte Methylengruppen durch Sauerstoff und/oder Schwefel ersetzt sind oder für jeweils gegebenenfalls durch Fluor, Chlor, Brom, C₁–C₄-Alkyl, C₁–C₄-Halogenalkyl, C₁–C₄-Alkoxy, C₁–C₄-Halogenalkoxy, Cyano oder Nitro substituiertes Phenyl, Furanyl, Imidazolyl, Pyridyl, Thiazolyl, Pyrazolyl, Pyrimidyl, Pyrrolyl, Thienyl, Triazolyl oder Phenyl-C₁–C₄-alkyl stehen oder

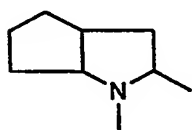
A und D gemeinsam für eine C₃–C₅-Alkandiyl- oder C₃–C₅-Alkendiylgruppe stehen, worin jeweils gegebenenfalls ein Kohlenstoffatom durch Sauerstoff oder Schwefel ersetzt ist und welche gegebenenfalls substituiert sind durch Fluor, Chlor, Hydroxy, Mercapto oder durch jeweils gegebenenfalls durch Fluor oder Chlor substituiertes C₁–C₆-Alkyl, C₁–C₄-Alkoxy, C₁–C₄-Alkylthio, C₃–C₆-Cycloalkyl, Phenyl oder Benzoyloxy oder

worin jeweils gegebenenfalls eine der folgenden Gruppen:

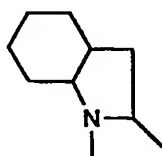
65



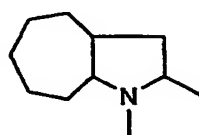
enthalten ist;
oder A und D (im Fall der Verbindungen der Formel (I-1)) gemeinsam mit den Atomen, an die sie gebunden
sind, für eine der Gruppen AD-1 bis AD-27



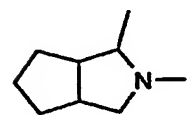
AD-1



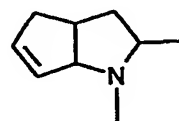
AD-2



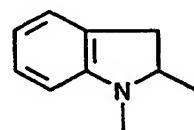
AD-3



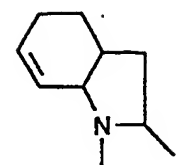
AD-4



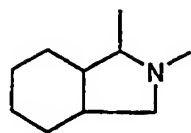
AD-5



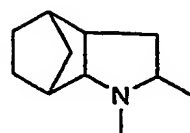
AD-6



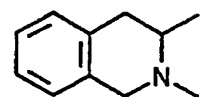
AD-7



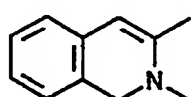
AD-8



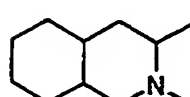
AD-9



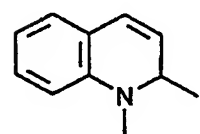
AD-10



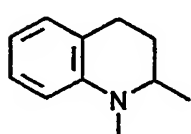
AD-11



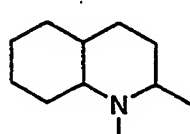
AD-12



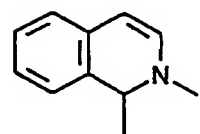
AD-13



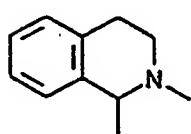
AD-14



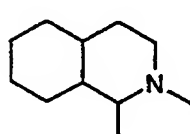
AD-15



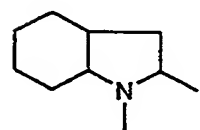
AD-16



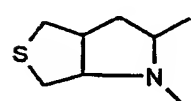
AD-17



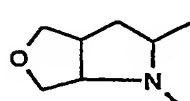
AD-18



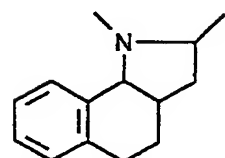
AD-19



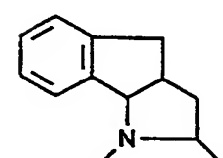
AD-20



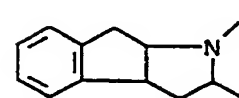
AD-21



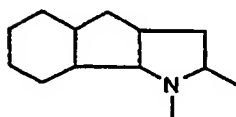
AD-22



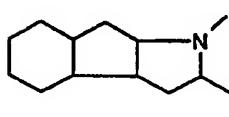
AD-23



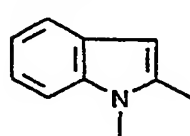
AD-24



AD-25

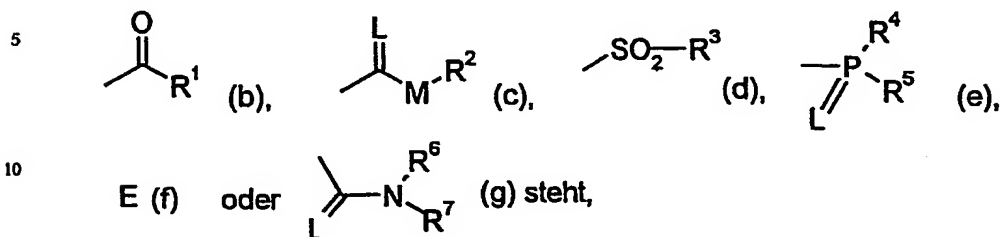


AD-26



AD-27 stehen,

G im Fall, daß Het für einen der Reste (1), (2), (3), (5) oder (6) steht, für Wasserstoff (a) oder im Fall, daß Het für einen der Reste (1), (2), (3), (4), (5) oder (6) steht, für eine der Gruppen



15 in welchen

E für ein Metallionäquivalent oder ein Ammoniumion steht,

L für Sauerstoff oder Schwefel steht und

M für Sauerstoff oder Schwefel steht,

20 R¹ für jeweils gegebenenfalls durch Fluor oder Chlor substituiertes C₁-C₁₆-Alkyl, C₂-C₁₆-Alkenyl, C₁-C₆-Alkoxy-C₁-C₆-alkyl, C₁-C₆-Alkylthio-C₁-C₆-alkyl oder Poly-C₁-C₆-alkoxy-C₁-C₆-alkyl oder für gegebenenfalls durch Fluor, Chlor, C₁-C₃-Alkyl oder C₁-C₃-Alkoxy substituiertes C₃-C₇-Cycloalkyl, in welchem gegebenenfalls eine oder zwei Methylengruppen durch Sauerstoff und/oder Schwefel ersetzt sind,

25 für gegebenenfalls durch Fluor, Chlor, Brom, Cyano, Nitro, C₁-C₄-Alkyl, C₁-C₄-Alkoxy, C₁-C₃-Halogenalkyl, C₁-C₃-Halogenalkoxy, C₁-C₄-Alkylthio oder C₁-C₄-Alkylsulfonyl substituiertes Phenyl, für gegebenenfalls durch Fluor, Chlor, Brom, C₁-C₄-Alkyl, C₁-C₄-Alkoxy, C₁-C₃-Halogenalkyl oder C₁-C₃-Halogenalkoxy substituiertes Phenyl-C₁-C₄-alkyl,

für jeweils gegebenenfalls durch Fluor, Chlor, Brom oder C₁-C₄-Alkyl substituiertes Pyrazolyl, Thiazolyl, Pyridyl, Pyrimidyl, Furanyl oder Thienyl,

für gegebenenfalls durch Fluor, Chlor, Brom oder C₁-C₄-Alkyl substituiertes Phenoxy-C₁-C₃-alkyl oder

30 für jeweils gegebenenfalls durch Fluor, Chlor, Brom, Amino oder C₁-C₄-Alkyl substituiertes Pyridyloxy-C₁-C₃-alkyl, Pyrimidyloxy-C₁-C₃-alkyl oder Thiazolyloxy-C₁-C₃-alkyl steht,

R² für jeweils gegebenenfalls durch Fluor oder Chlor substituiertes C₁-C₁₆-Alkyl, C₂-C₁₆-Alkenyl, C₁-C₆-Alkoxy-C₂-C₆-alkyl oder Poly-C₁-C₆-alkoxy-C₂-C₆-alkyl,

für gegebenenfalls durch Fluor, Chlor, C₁-C₄-Alkyl oder C₁-C₄-Alkoxy substituiertes C₃-C₇-Cycloalkyl oder

35 für jeweils gegebenenfalls durch Fluor, Chlor, Brom, Cyano, Nitro, C₁-C₄-Alkyl, C₁-C₃-Alkoxy, C₁-C₃-Halogenalkyl oder C₁-C₃-Halogenalkoxy substituiertes Phenyl oder Benzyl steht,

R³ für gegebenenfalls durch Fluor oder Chlor substituiertes C₁-C₆-Alkyl oder für jeweils gegebenenfalls durch Fluor, Chlor, Brom, C₁-C₃-Alkyl, C₁-C₃-Alkoxy, C₁-C₃-Halogenalkyl, C₁-C₃-Halogenalkoxy, Cyano oder Nitro substituiertes Phenyl oder Benzyl steht,

40 R⁴ und R⁵ unabhängig voneinander für jeweils gegebenenfalls durch Fluor oder Chlor substituiertes C₁-C₆-Alkyl, C₁-C₆-Alkoxy, C₁-C₆-Alkylamino, Di-(C₁-C₆-alkyl)amino, C₁-C₆-Alkylthio oder C₃-C₄-Alkenylthio oder für jeweils gegebenenfalls durch Fluor, Chlor, Brom, Nitro, Cyano, C₁-C₃-Alkoxy, C₁-C₃-Halogenalkoxy, C₁-C₃-Alkylthio, C₁-C₃-Halogenalkylthio, C₁-C₃-Alkyl oder C₁-C₃-Halogenalkyl substituiertes Phenyl, Phenoxy oder Phenylthio stehen,

45 R⁶ und R⁷ unabhängig voneinander für Wasserstoff, für jeweils gegebenenfalls durch Fluor oder Chlor substituiertes C₁-C₆-Alkyl, C₃-C₆-Cycloalkyl, C₁-C₆-Alkoxy, C₃-C₆-Alkenyl oder C₁-C₆-Alkoxy-C₂-C₆-alkyl, für jeweils gegebenenfalls durch Fluor, Chlor, Brom, C₁-C₃-Halogenalkyl, C₁-C₃-Alkyl oder C₁-C₃-Alkoxy substituiertes Phenyl oder Benzyl, oder zusammen für einen gegebenenfalls durch C₁-C₄-Alkyl substituierten C₃-C₆-Alkylrest stehen, in welchem gegebenenfalls eine Methylengruppe durch Sauerstoff oder Schwefel ersetzt ist,

50 R¹³ für Wasserstoff oder für jeweils gegebenenfalls durch Fluor oder Chlor substituiertes C₁-C₆-Alkyl oder C₁-C₆-Alkoxy, für gegebenenfalls durch Fluor, C₁-C₂-Alkyl oder C₁-C₂-Alkoxy substituiertes C₃-C₇-Cycloalkyl steht, in welchem gegebenenfalls eine Methylengruppe durch Sauerstoff oder Schwefel ersetzt ist oder für jeweils gegebenenfalls durch Fluor, Chlor, Brom, C₁-C₃-Alkyl, C₁-C₃-Alkoxy, C₁-C₂-Halogenalkyl, C₁-C₂-Halogenalkoxy, Nitro oder Cyano substituiertes Phenyl, Phenyl-C₁-C₃-alkyl oder Phenyl-C₁-C₂-alkyloxy,

R¹⁴ für Wasserstoff oder C₁-C₆-Alkyl steht oder

R¹³ und R¹⁴ gemeinsam für C₄-C₆-Alkandiyl stehen,

60 R¹⁵ und R¹⁶ gleich oder verschieden sind und für C₁-C₄-Alkyl stehen oder

R¹⁵ und R¹⁶ zusammen für einen C₂-C₃-Alkandiylrest stehen, der gegebenenfalls durch C₁-C₄-Alkyl, C₁-C₄-Halogenalkyl oder durch gegebenenfalls durch Fluor, Chlor, Brom, C₁-C₄-Alkyl, C₁-C₂-Halogenalkyl, C₁-C₄-Alkoxy, C₁-C₂-Halogenalkoxy, Nitro oder Cyano substituiertes Phenyl substituiert ist,

65 R¹⁷ und R¹⁸ unabhängig voneinander für Wasserstoff, für gegebenenfalls durch Fluor oder Chlor substituiertes C₁-C₆-Alkyl oder für gegebenenfalls durch Fluor, Chlor, C₁-C₄-Alkyl, C₁-C₄-Alkoxy, C₁-C₂-Halogenalkyl, C₁-C₂-Halogenalkoxy, Nitro oder Cyano substituiertes Phenyl stehen oder

R¹⁷ und R¹⁸ gemeinsam mit dem Kohlenstoffatom, an das sie gebunden sind, für gegebenenfalls durch C₁-C₃-Alkyl oder C₁-C₃-Alkoxy substituiertes C₃-C₆-Cycloalkyl stehen, in dem gegebenenfalls eine

Methylengruppe durch Sauerstoff oder Schwefel ersetzt ist,
 R^{19} und R^{20} unabhängig voneinander für C_1-C_6 -Alkyl, C_2-C_6 -Alkenyl, C_1-C_6 -Alkoxy, C_1-C_6 -Alkylami-
 no, C_3-C_6 -Alkenylamino, Di-(C_1-C_6 -alkyl)amino oder Di-(C_3-C_6 -alkenyl)amino stehen.

4. Verbindungen der Formel (I) gemäß Anspruch 1, in welcher

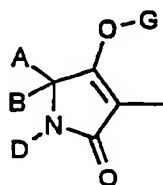
X für Methyl, Ethyl, n-Propyl oder iso-Propyl steht,

Y für Fluor, Chlor, Brom, Methyl, Ethyl, n-Propyl oder iso-Propyl steht,

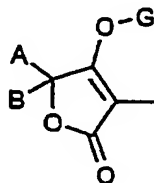
Z für Fluor, Chlor, Brom, Methyl, Ethyl, n-Propyl oder iso-Propyl steht,

wobei immer einer der Reste Y und Z für Halogen und der andere für Alkyl steht,

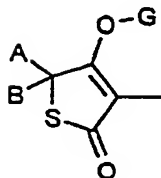
Het für eine der Gruppen



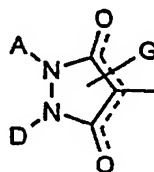
(1),



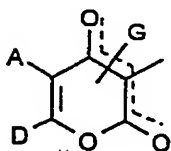
(2),



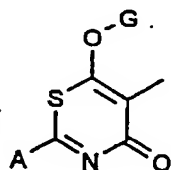
(3),



(4),



(5) oder



(6) steht,

A für Wasserstoff, für jeweils gegebenenfalls durch Fluor oder Chlor substituiertes C_1-C_8 -Alkyl, C_2-C_4 -Alkenyl, C_1-C_6 -Alkoxy- C_1-C_4 -alkyl, Poly- C_1-C_4 -alkoxy- C_1-C_4 -alkyl oder C_1-C_6 -Alkylthio- C_1-C_4 -alkyl, oder für gegebenenfalls durch Fluor, Chlor, Methyl oder Methoxy substituiertes C_3-C_6 -Cycloalkyl, in welchem gegebenenfalls eine oder zwei Methylengruppen durch Sauerstoff und/oder Schwefel ersetzt sind oder für jeweils gegebenenfalls durch Fluor, Chlor, Brom, Methyl, Ethyl, n-Propyl, iso-Propyl, Methoxy, Ethoxy, Trifluormethyl, Trifluormethoxy, Cyano oder Nitro substituiertes Phenyl, Furanyl, Thienyl, Pyridyl oder Benzyl steht,

B für Wasserstoff, C_1-C_6 -Alkyl oder C_1-C_4 -Alkoxy- C_1-C_2 -alkyl steht oder

A, B und das Kohlenstoffatom an das sie gebunden sind, für C_3-C_6 -Cycloalkyl oder C_5-C_6 -Cycloalkenyl stehen, worin jeweils gegebenenfalls eine Methylengruppe durch Sauerstoff oder Schwefel ersetzt ist und welche gegebenenfalls durch Methyl, Ethyl, n-Propyl, iso-Propyl, Butyl, iso-Butyl, sec.-Butyl, tert.-Butyl, Cyclohexyl, Trifluormethyl, Methoxy, Ethoxy, n-Propoxy, iso-Propoxy, Butoxy, iso-Butoxy, sek.-Butoxy, tert.-Butoxy, Methylthio, Ethylthio, Fluor, Chlor oder Phenyl substituiert sind oder

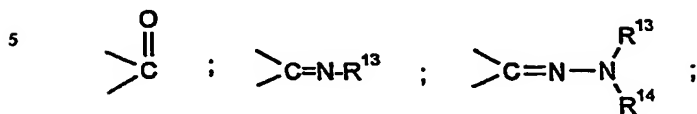
A, B und das Kohlenstoffatom, an das sie gebunden sind, für C_3-C_6 -Cycloalkyl stehen, welches durch eine gegebenenfalls ein Sauerstoff- oder Schwefelatom enthaltende Alkylendiyl- oder durch eine Alkylendioxy-Gruppe substituiert ist, die mit dem Kohlenstoffatom, an das sie gebunden ist, einen weiteren fünf- oder sechsgliedrigen Ring bildet oder

A, B und das Kohlenstoffatom, an das sie gebunden sind, für C_3-C_6 -Cycloalkyl oder C_5-C_6 -Cycloalkenyl stehen, in dem zwei Substituenten gemeinsam mit den Kohlenstoffatomen, an die sie gebunden sind, für C_3-C_4 -Alkandiyl, C_3-C_4 -Alkendiyl oder Butadiendiyl stehen, worin jeweils gegebenenfalls eine Methylengruppe durch Sauerstoff oder Schwefel ersetzt ist,

D für Wasserstoff, für jeweils gegebenenfalls durch Fluor oder Chlor substituiertes C_1-C_8 -Alkyl, C_3-C_4 -Alkenyl, C_3-C_4 -Alkyl, C_1-C_6 -Alkoxy- C_2-C_4 -alkyl, Poly- C_1-C_4 -alkoxy- C_2-C_4 -alkyl, C_1-C_4 -Alkylthio- C_2-C_4 -alkyl oder C_3-C_6 -Cycloalkyl, in welchem gegebenenfalls eine oder zwei nicht direkt benachbarte Methylengruppen durch Sauerstoff und/oder Schwefel ersetzt sind oder für jeweils gegebenenfalls durch Fluor, Chlor, Brom, Methyl, Ethyl, n-Propyl, iso-Propyl, Methoxy, Ethoxy, Trifluormethyl, Trifluormethoxy, Cyano oder Nitro substituiertes Phenyl, Furanyl, Pyridyl, Thienyl oder Benzyl steht, oder

A und D gemeinsam für eine C_3-C_5 -Alkandiyl oder C_3-C_5 -Alkendiylgruppe stehen, worin jeweils gegebenenfalls eine Methylengruppe durch Sauerstoff oder Schwefel ersetzt ist und welche gegebenenfalls durch Fluor, Chlor, Hydroxy, Mercapto oder durch jeweils gegebenenfalls durch Fluor oder Chlor substituiertes C_1-C_6 -Alkyl, C_1-C_4 -Alkoxy, C_1-C_4 -Alkylthio, C_3-C_6 -Cycloalkyl, Phenyl oder Benzyl substituiert

sind oder
worin gegebenenfalls eine der folgenden Gruppen



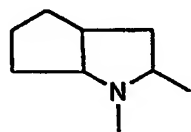
10



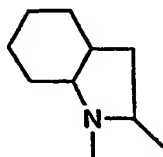
15

enthalten ist,
oder A und D im Fall der Verbindungen der Formel (I-1) gemeinsam mit den Atomen, an die sie gebunden
sind, für eine der folgenden Gruppen

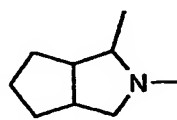
20



AD-1



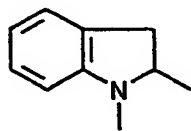
AD-2



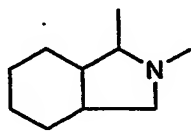
AD-4

25

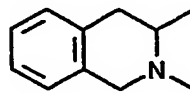
30



AD-6

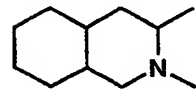


AD-8

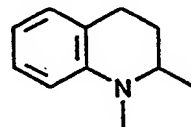


AD-10

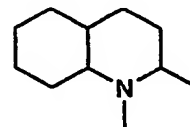
40



AD-12

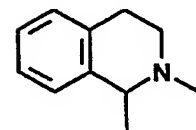


AD-14

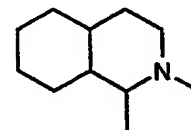


AD-15

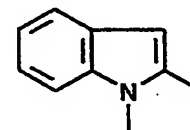
50



AD-17



AD-18

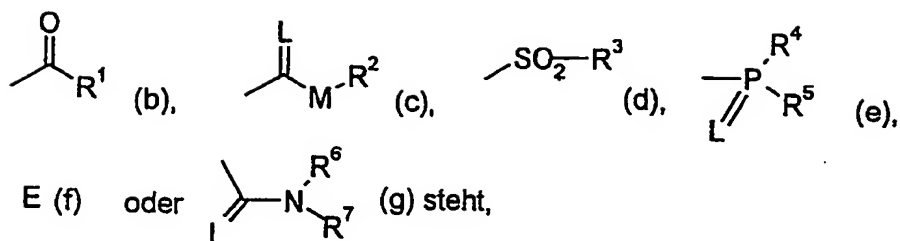


AD-27 stehen

60

G im Fall, daß Het für einen der Reste (1), (2), (3), (5) oder (6) steht, für Wasserstoff (a) oder, im Fall, daß Het
für einen der Reste (1), (2), (3), (4), (5) oder (6) steht, für eine der Gruppen

65



in welchen

E für ein Metalläquivalent oder ein Ammoniumion steht,

L für Sauerstoff oder Schwefel steht und

M für Sauerstoff oder Schwefel steht,

R¹ für jeweils gegebenenfalls durch Fluor oder Chlor substituiertes C₁–C₁₄-Alkyl, C₂–C₁₄-Alkenyl, C₁–C₄-Alkoxy-C₁–C₆-alkyl, C₁–C₄-Alkylthio-C₁–C₆-alkyl, Poly-C₁–C₄-alkoxy-C₁–C₄-alkyl oder für gegebenenfalls durch Fluor, Chlor, Methyl, Ethyl, n-Propyl, i-Propyl, n-Butyl, i-Butyl, tert.-Butyl, Methoxy, Ethoxy, n-Propoxy oder iso-Propoxy substituiertes C₃–C₆-Cycloalkyl, in welchem gegebenenfalls eine oder zwei Methylengruppen durch Sauerstoff und/oder Schwefel ersetzt sind,

für gegebenenfalls durch Fluor, Chlor, Brom, Cyano, Nitro, Methyl, Ethyl, n-Propyl, i-Propyl, Methoxy, Ethoxy, Trifluormethyl, Trifluormethoxy, Methylthio, Ethylthio, Methylsulfonyl oder Ethylsulfonyl substituiertes Phenyl,

für gegebenenfalls durch Fluor, Chlor, Brom, Methyl, Ethyl, n-Propyl, i-Propyl, Methoxy, Ethoxy, Trifluormethyl oder Trifluormethoxy substituiertes Benzyl,

für jeweils gegebenenfalls durch Fluor, Chlor, Brom, Methyl oder Ethyl substituiertes Furanyl, Thienyl oder Pyridyl,

für gegebenenfalls durch Fluor, Chlor, Methyl oder Ethyl substituiertes Phenoxy-C₁–C₄-alkyl oder

für jeweils gegebenenfalls durch Fluor, Chlor, Amino, Methyl oder Ethyl substituiertes Pyridyloxy-C₁–C₄-alkyl, Pyrimidyloxy-C₁–C₄-alkyl oder Thiazolyloxy-C₁–C₄-alkyl steht,

R² für jeweils gegebenenfalls durch Fluor oder Chlor substituiertes C₁–C₁₄-Alkyl, C₂–C₁₄-Alkenyl, C₁–C₄-Alkoxy-C₂–C₆-alkyl oder Poly-C₁–C₄-alkoxy-C₂–C₆-alkyl,

für gegebenenfalls durch Fluor, Chlor, Methyl, Ethyl, n-Propyl, iso-Propyl oder Methoxy substituiertes C₃–C₆-Cycloalkyl,

oder für jeweils gegebenenfalls durch Fluor, Chlor, Cyano, Nitro, Methyl, Ethyl, n-Propyl, i-Propyl, Methoxy, Ethoxy, Trifluormethyl oder Trifluormethoxy substituiertes Phenyl oder Benzyl steht,

R³ für gegebenenfalls durch Fluor oder Chlor substituiertes Methyl, Ethyl, Propyl, Isopropyl oder jeweils gegebenenfalls durch Fluor, Chlor, Brom, Methyl, Ethyl, Propyl, iso-Propyl, tert.-Butyl, Methoxy, Ethoxy, Isopropoxy, tert.-Butoxy, Trifluormethyl, Trifluormethoxy, Cyano oder Nitro substituiertes Phenyl oder Benzyl steht,

R⁴ und R⁵ unabhängig voneinander für jeweils gegebenenfalls durch Fluor oder Chlor substituiertes C₁–C₄-Alkyl, C₁–C₄-Alkoxy, C₁–C₄-Alkylamino, Di-(C₁–C₄-alkyl)amino oder C₁–C₄-Alkylthio oder für jeweils gegebenenfalls durch Fluor, Chlor, Brom, Nitro, Cyano, Methyl, Methoxy, Trifluormethyl oder Trifluormethoxy substituiertes Phenyl, Phenoxy oder Phenylthio stehen,

R⁶ und R⁷ unabhängig voneinander für Wasserstoff, für jeweils gegebenenfalls durch Fluor oder Chlor substituiertes C₁–C₄-Alkyl, C₃–C₆-Cycloalkyl, C₁–C₄-Alkoxy, C₃–C₄-Alkenyl oder C₁–C₄-Alkoxy-C₂–C₄-alkyl, für jeweils gegebenenfalls durch Fluor, Chlor, Brom, Methyl, Methoxy oder Trifluormethyl substituiertes Phenyl oder Benzyl, oder zusammen für einen gegebenenfalls durch Methyl oder Ethyl substituierten C₅–C₆-Alkylrest stehen, in welchem gegebenenfalls eine Methylengruppe durch Sauerstoff oder Schwefel ersetzt ist,

R¹³ für Wasserstoff oder für jeweils gegebenenfalls durch Fluor oder Chlor substituiertes C₁–C₄-Alkyl oder C₁–C₄-Alkoxy, für C₃–C₆-Cycloalkyl oder für jeweils gegebenenfalls durch Fluor, Chlor, Brom, Methyl, Ethyl, iso-Propyl, tert.-Butyl, Methoxy, Ethoxy, iso-Propoxy, tert.-Butoxy, Trifluormethyl, Trifluormethoxy, Nitro oder Cyano substituiertes Phenyl, Phenyl-C₁–C₂-alkyl oder Benzyl steht,

R¹⁴ für Wasserstoff oder C₁–C₄-Alkyl steht oder

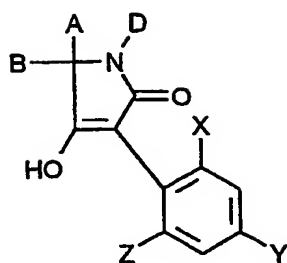
R¹³ und R¹⁴ gemeinsam für C₄–C₆-Alkandyl stehen,

R¹⁵ und R¹⁶ gleich oder verschieden sind für Methyl oder Ethyl stehen oder

R¹⁵ und R¹⁶ zusammen für einen C₂–C₃-Alkandylrest stehen, der gegebenenfalls durch Methyl, Ethyl, n-Propyl, iso-Propyl, n-Butyl, iso-Butyl, sek.-Butyl, tert.-Butyl oder durch gegebenenfalls durch Fluor, Chlor, Methoxy, Trifluormethyl, Trifluormethoxy, Nitro oder Cyano substituiertes Phenyl substituiert ist,

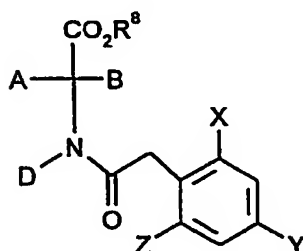
5. Verfahren zur Herstellung von Verbindungen der Formel (I) gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß man

(A) Verbindungen der Formel (I–1–a)



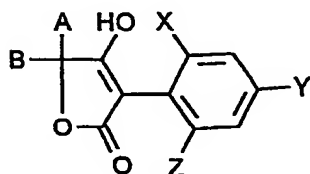
(I-1-a)

in welcher
A, B, D, X, Y und Z die in Anspruch 1 angegebenen Bedeutungen haben,
erhält, wenn man
Verbindungen der Formel (II)



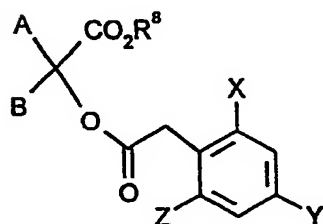
(II)

in welcher
A, B, D, X, Y und Z die oben angegebenen Bedeutungen haben,
und
R⁸ für Alkyl steht,
in Gegenwart eines Verdünnungsmittels und in Gegenwart einer Base intramolekular kondensiert,
(B) Verbindungen der Formel (I-2-a)



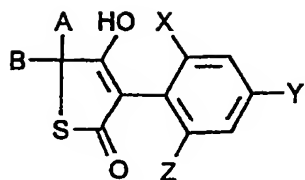
(I-2-a)

in welcher
A, B, X, Y und Z die oben angegebenen Bedeutungen haben,
erhält, wenn man
Verbindungen der Formel (III)



(III)

in welcher
A, B, X, Y, Z und R⁸ die oben angegebenen Bedeutungen haben,
in Gegenwart eines Verdünnungsmittels und in Gegenwart einer Base intramolekular kondensiert,
(C) Verbindungen der Formel (I-3-a)

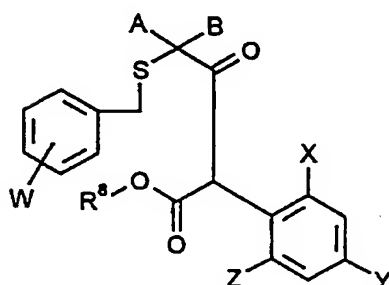


(I-3-a)

5

in welcher
A, B, X, Y und Z die oben angegebenen Bedeutungen haben,
erhält, wenn man
Verbindungen der Formel (IV)

10



(IV)

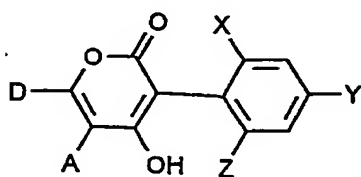
15

20

25

in welcher
A, B, X, Y, Z und R⁸ die oben angegebenen Bedeutungen haben und
W für Wasserstoff, Halogen, Alkyl oder Alkoxy steht,
gegebenenfalls in Gegenwart eines Verdünnungsmittels und in Gegenwart einer Säure intramolekular
cyclisiert,
(E) die Verbindungen der Formel (I-5-a)

30



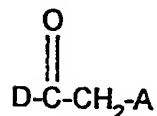
(I-5-a)

35

40

in welcher
A, D, X, Y und Z die oben angegebenen Bedeutungen haben,
erhält, wenn man
Verbindungen der Formel (VIII)

45

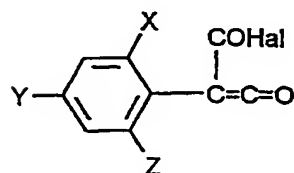


(VIII)

50

in welcher
A und D die oben angegebenen Bedeutungen haben,
mit Verbindungen der Formel (V)

55



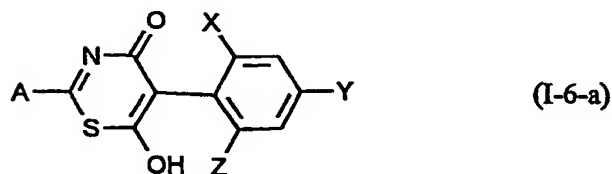
(V)

60

65

in welcher

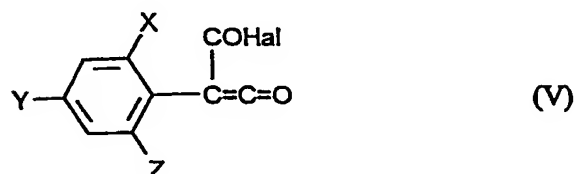
X, Y und Z die oben angegebenen Bedeutungen haben und
 Hal für Halogen steht,
 gegebenenfalls in Gegenwart eines Verdünnungsmittels und gegebenenfalls in Gegenwart eines Säure-
 akzeptors umsetzt,
 (F) die Verbindungen der Formel (I-6-a)



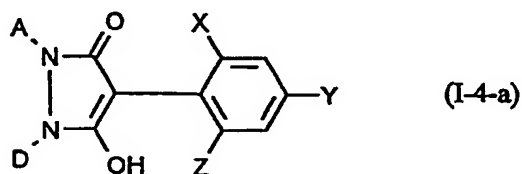
in welcher
 A, X, Y und Z die oben angegebenen Bedeutungen haben,
 erhält, wenn man Verbindungen der Formel (IX)



in welcher
 A die oben angegebene Bedeutung hat,
 mit Verbindungen der Formel (V)



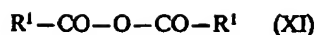
in welcher
 Hal, X, Y und Z die oben angegebenen Bedeutungen haben,
 gegebenenfalls in Gegenwart eines Verdünnungsmittels und gegebenenfalls in Gegenwart eines Säure-
 akzeptors umsetzt und gegebenenfalls anschließend die so erhaltenen Verbindungen der oben gezeig-
 ten Formeln (I-1-a) bis (I-3-a), (I-5-a) und (I-6-a) oder Verbindungen der Formel (I-4-a)



in welcher
 A, D, X, Y und Z die oben angegebene Bedeutung haben, jeweils
 (Gα) mit Säurehalogeniden der Formel (X)

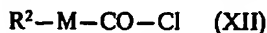


in welcher
 R¹ die oben angegebene Bedeutung hat und
 Hal für Halogen steht
 oder
 β) mit Carbonsäureanhydriden der Formel (XI)



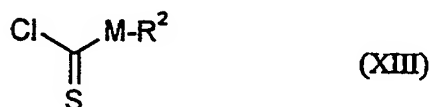
in welcher

R^1 die oben angegebene Bedeutung hat,
gegebenenfalls in Gegenwart eines Verdünnungsmittels und gegebenenfalls in Gegenwart eines Säurebindemittels umsetzt,
(H) mit Chlorameisensäureestern oder Chlorameisensäurethioestern der Formel (XII) 5



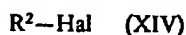
in welcher

R^2 und M die oben angegebenen Bedeutungen haben,
gegebenenfalls in Gegenwart eines Verdünnungsmittels und gegebenenfalls in Gegenwart eines Säurebindemittels umsetzt,
oder
(Ia) mit Chlormonothioameisensäureestern oder Chlordithioameisensäureestern der Formel (XIII) 10 15



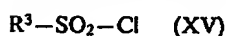
in welcher

M und R^2 die oben angegebenen Bedeutungen haben,
gegebenenfalls in Gegenwart eines Verdünnungsmittels und gegebenenfalls in Gegenwart eines Säurebindemittels umsetzt
oder
(I) mit Schwefelkohlenstoff und anschließend mit Verbindungen der Formel (XIV) 20 25



in welcher

R^2 die oben angegebene Bedeutung hat und
Hal für Chlor, Brom oder Iod steht,
gegebenenfalls in Gegenwart eines Verdünnungsmittels und gegebenenfalls in Gegenwart einer Base umsetzt,
oder
(I) mit Sulfonsäurechloriden der Formel (XV) 30 35



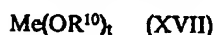
in welcher

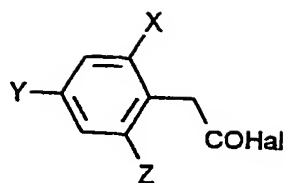
R^3 die oben angegebene Bedeutung hat,
gegebenenfalls in Gegenwart eines Verdünnungsmittels und gegebenenfalls in Gegenwart eines Säurebindemittels umsetzt,
oder
(K) mit Phosphorverbindungen der Formel (XVI) 40 45



in welcher

L, R^4 und R^5 die oben angegebenen Bedeutungen haben und
Hal für Halogen steht,
gegebenenfalls in Gegenwart eines Verdünnungsmittels und gegebenenfalls in Gegenwart eines Säurebindemittels umsetzt,
oder
(L) mit Metallverbindungen oder Aminen der Formeln (XVII) oder (XVIII) 50 55 60



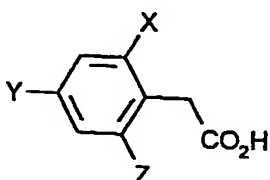


(XXII)

5

in welcher
X, Y und Z die in Anspruch 1 angegebenen Bedeutungen haben und
Hal für Chlor oder Brom steht.
9. Verbindungen der Formel (XXV)

10



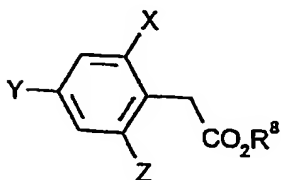
(XXV)

15

20

in welcher
X, Y und Z die in Anspruch 1 angegebene Bedeutung haben.
10. Verbindungen der Formel (XXVI)

25



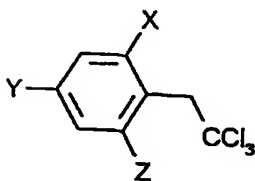
(XXVI)

30

35

in welcher
X, Y und Z die oben angegebene Bedeutung haben, und
R⁸ für Alkyl steht.
11. Verbindungen der Formel (XXVII)

40

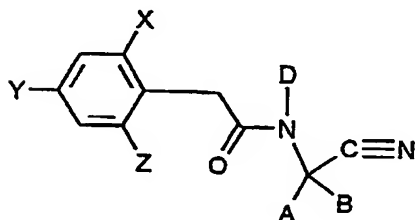


(XXVII)

45

in welcher
X, Y und Z die in Anspruch 1 angegebene Bedeutung haben.
12. Verbindungen der Formel (XXXI)

50

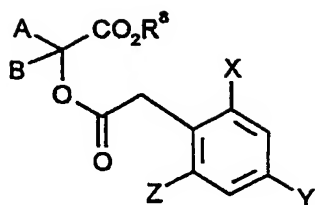


(XXXI)

60

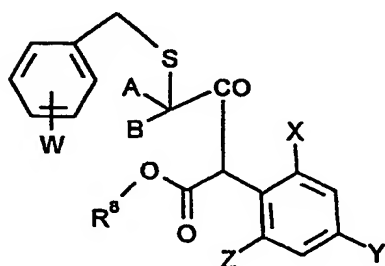
in welcher
A, B, D, X, Y und Z die in Anspruch 1 angegebenen Bedeutungen haben.
13. Verbindungen der Formel (III)

65



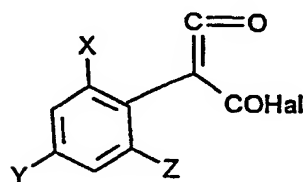
(III)

in welcher
A, B, X, Y und Z die oben angegebenen Bedeutungen haben, und
R⁸ für Alkyl steht.
14. Verbindungen der Formel (IV)



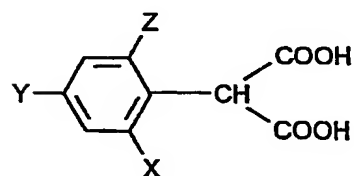
(IV)

in welcher
A, B, X, Y und Z die in Anspruch 1 angegebenen Bedeutungen haben,
W für Wasserstoff-Halogen, Alkyl oder Alkoxy steht und
R⁸ für Alkyl steht.
15. Verbindungen der Formel (V)



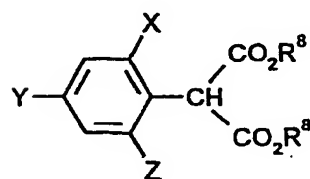
(V)

in welcher
X, Y und Z die in Anspruch 1 angegebenen Bedeutungen haben und
Hal für Chlor oder Brom steht.
16. Verbindungen der Formel (XXXV)



(XXXV)

X, Y und Z die in Anspruch 1 angegebenen Bedeutungen haben.
17. Verbindungen der Formel (VI)



(VI)

in welcher

X, Y und Z die in Anspruch 1 angegebenen Bedeutungen haben und

R³ für Alkyl steht.

18. Schädlingsbekämpfungsmittel und Unkrautbekämpfungsmittel, gekennzeichnet durch einen Gehalt an mindestens einer Verbindung der Formel (I) gemäß Anspruch 1.

19. Verwendung von Verbindungen der Formel (I) gemäß Anspruch 1 zur Bekämpfung von Schädlingen und Unkräutern.

20. Verfahren zur Bekämpfung von Schädlingen und Unkräutern, dadurch gekennzeichnet, daß man Verbindungen der Formel (I) gemäß Anspruch 1 auf Schädlinge und/oder ihren Lebensraum einwirken läßt oder auf Unkräuter und/oder ihren Lebensraum einwirken läßt.

21. Verfahren zur Herstellung von Schädlingsbekämpfungsmitteln und Unkrautbekämpfungsmitteln, dadurch gekennzeichnet, daß man Verbindungen der Formel (I) gemäß Anspruch 1 mit Streckmitteln und/oder oberflächenaktiven Mitteln vermischt.

22. Verwendung von Verbindungen der Formel (I) gemäß Anspruch 1 zur Herstellung von Schädlingsbekämpfungsmitteln und Unkrautbekämpfungsmitteln.

- Leerseite -



①9 BUNDESREPUBLIK
DEUTSCHLAND



DEUTSCHES
PATENTAMT

⑫ **Offenlegungsschrift**
⑩ **DE 196 21 522 A 1**

⑳ Aktenzeichen: 196 21 522.6
㉑ Anmeldetag: 29. 5. 98
㉒ Offenlegungstag: 4. 12. 97

㉓ Int. Cl.⁸:
C07 C 311/51
C 07 C 303/40
C 07 C 323/62
C 07 F 9/40
A 01 N 41/06

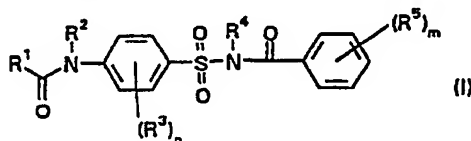
DE 196 21 522 A 1

㉔ Anmelder:
Hoechst Schering AgrEvo GmbH, 13509 Berlin, DE

㉕ Erfinder:
Ziemer, Frank, Dr., 65830 Kriftel, DE; Haaf, Klaus, Dr.,
65779 Kelkheim, DE; Willms, Lothar, Dr., 65719
Hofheim, DE; Bauer, Klaus, Dr., 63456 Hanau, DE;
Bieringer, Hermann, Dr., 65817 Eppstein, DE;
Rosinger, Christopher, Dr., 65719 Hofheim, DE

㉖ Neue N-Acylsulfonamide, neue Mischungen aus Herbiziden und Antidots und deren Verwendung

㉗ Safener gegen phytotoxische Nebenwirkungen von Pesti-
ziden bei Kulturpflanzen sind Verbindungen der Formel (I)
und ihre Salze,



worin

R^1 Wasserstoff, einen Kohlenwasserstoffrest, einen Kohlenwasserstoffoxyrest, einen Kohlenwasserstoffthioest oder einen Heterocyclusrest, wobei jeder der letztgenannten 4 Reste unsubstituiert oder durch einen oder mehrere gleiche oder verschiedene Reste aus der Gruppe Halogen, Cyano, Nitro, Amino, Hydroxy, Carboxy, Formyl, Carbonamid, Sulfonamid und Reste der Formel $-Z^a-R^b$ substituiert ist, R^2 Wasserstoff oder (C_1-C_4) -Alkyl oder R^1 und R^2 zusammen mit der Gruppe der Formel $-CO-N-$ den Rest eines 3- bis 8gliedrigen gesättigten oder ungesättigten Rings bedeuten und R^3 bis R^5 , n und m wie in Anspruch 1 definiert sind. Die Verbindungen können gemäß dem Verfahren nach Anspruch 8 hergestellt werden.

DE 196 21 522 A 1

Beschreibung

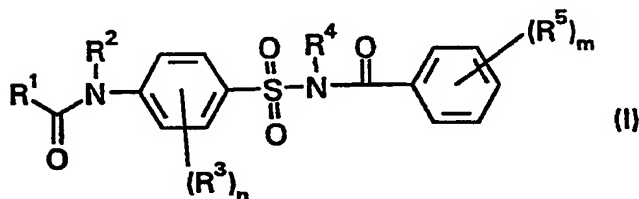
Die Erfindung betrifft das technische Gebiet der Pflanzenschutzmittel, vorzugsweise der Safener gegen phytotoxische Nebenwirkungen von Herbiziden bei Kulturpflanzen; insbesondere betrifft sie Wirkstoff-Antidot-Kombinationen, die hervorragend für den Einsatz gegen konkurrierende Schadpflanzen in Nutzpflanzenkulturen geeignet sind.

Bei der Anwendung von Pflanzenbehandlungsmitteln, insbesondere von Herbiziden gegen Schadpflanzen in Pflanzenkulturen, können unerwünschte Schäden an den Kulturpflanzen auftreten. Insbesondere wenn die Herbizide mit den Kulturpflanzen nicht voll verträglich (selektiv) sind, lassen sich die Herbizide nur begrenzt verwenden. Sie können dann nicht oder nur in so geringen Aufwandmengen eingesetzt werden, daß die erwünschte breite herbizide Wirksamkeit nicht gewährleistet ist. Beispielsweise können viele Herbizide aus der Reihe der Sulfonylharnstoffe nicht selektiv in Mais eingesetzt werden. Es ist daher wünschenswert, eine Phytotoxizität der Herbizide an den Kulturpflanzen möglichst zu vermeiden oder zu verringern. Verbindungen, welche geeignet sind, phytotoxische Nebenwirkungen von Herbiziden an Kulturpflanzen zu reduzieren werden Safener oder Antidots genannt.

Aus US-A-3498780 sind 1,4-substituierten Arylsulfonamide und deren herbizide Wirkung im Voraufbauverfahren bekannt. US-A-4266078 beschreibt den Einsatz von N-Acylsulfonamiden als Safener für im Voraufbau einzusetzende Thiocarbamat- und Halogenacetanilid-Herbizide; ein Einsatz als Safener für im Nachaufbau wirksame Herbizide ist daraus nicht bekannt. In US-A-4434000 werden ferner N-Benzolsulfonyl-carbamate als Safener für Harnstoff-Herbizide beschrieben. Aus EP-A-365484, EP-A-597807 und EP-A-600836 sind bereits N-Acylsulfamoylphenylharnstoffe und deren Anwendung als Safener für diverse Herbizidklassen bekannt.

Ganz unerwartet haben neue experimentelle Arbeiten gezeigt, daß N-(Acylsulfamoylphenyl)-alkanamide hervorragend dazu geeignet sind, phytotoxischen Nebenwirkungen von im Nachaufbau einsetzbaren Herbiziden, z. B. den als Acetolactatsynthase-hemmer (ALS-Hemmstoffe) wirkenden Sulfonylharnstoffen oder Imidazolinonen oder den Fettsäurebiosyntheseinhibitoren wie den (Hetero)Aryloxyphenoxycarbonsäurederivaten, an Kulturpflanzen wie beispielsweise Mais deutlich zu vermindern oder ganz aufzuheben.

Erfindungsgemäß einzusetzende Safenerwirkstoffe sind Verbindungen der Formel (I) und ihre Salze,



worin

R¹ Wasserstoff, einen Kohlenwasserstoffrest, einen Kohlenwasserstoffoxyrest, einen Kohlenwasserstoffthioest oder einen Heterocyclrest, wobei jeder der letztgenannten 4 Reste unsubstituiert oder durch einen oder mehrere gleiche oder verschiedene Reste aus der Gruppe Halogen, Cyano, Nitro, Amino, Hydroxy, Carboxy, Formyl, Carbonamid, Sulfonamid und Reste der Formel $-Z^a-R^a$ substituiert ist, wobei jeder Kohlenwasserstoffteil vorzugsweise 1 bis 20 C-Atome aufweist und ein C-haltiger Rest R¹ inklusive Substituenten vorzugsweise 1 bis 30 C-Atome aufweist,

R² Wasserstoff oder (C₁-C₄)-Alkyl, vorzugsweise H, oder

R¹ und R² zusammen mit der Gruppe der Formel $-CO-N-$ den Rest eines 3- bis 8-gliedrigen gesättigten oder ungesättigten Rings und

R³, im Falle daß n = 1 ist, oder die R³ unabhängig voneinander, im Falle daß n größer als 1 ist, jeweils Halogen, Cyano, Nitro, Amino, Hydroxy, Carboxy, Formyl, CONH₂, SO₂NH₂ oder einen Rest der Formel $-Z^b-R^b$,

R⁴ Wasserstoff oder (C₁-C₄)-Alkyl, vorzugsweise H,

R⁵, im Falle daß n = 1 ist, oder die R⁵ unabhängig voneinander, im Falle daß n größer als 1 ist, jeweils Halogen, Cyano, Nitro, Amino, Hydroxy, Carboxy, CHO, CONH₂, SO₂NH₂ oder einen Rest der Formel $-Z^c-R^c$,

R^a einen Kohlenwasserstoffrest oder einen Heterocyclrest, wobei jeder der beiden letztgenannten Reste unsubstituiert oder durch einen oder mehrere gleiche oder verschiedene Reste aus der Gruppe Halogen, Cyano, Nitro, Amino, Hydroxy, Mono- und Di-[(C₁-C₄)-alkyl]-amino substituiert ist, oder einen Alkylrest, in dem mehrere, vorzugsweise 2 oder 3, nicht benachbarte CH₂-Gruppen jeweils durch ein Sauerstoffatom ersetzt sind, R^b, R^c unabhängig voneinander einen Kohlenwasserstoffrest oder einen Heterocyclrest, wobei jeder der beiden letztgenannten Reste unsubstituiert oder durch einen oder mehrere gleiche oder verschiedene Reste aus der Gruppe Halogen, Cyano, Nitro, Amino, Hydroxy, Phosphoryl, Halogen-(C₁-C₄)-alkoxy, Mono- und Di-[(C₁-C₄)-alkyl]-amino substituiert ist, oder einen Alkylrest, in dem mehrere, vorzugsweise 2 oder 3, nicht benachbarte CH₂-Gruppen jeweils durch ein Sauerstoffatom ersetzt sind,

Z^a eine divalente Gruppe der Formel $-O-$, $-S-$, $-CO-$, $-CO-O-$, $-CO-S-$, $-O-CO-$, $-S-CO-$, $-SO-$, $-SO_2-$, $-NR^*$, $-CO-NR^*$, $-NR^*-CO-$, $-SO_2-NR^*$ oder $-NR^*-SO_2-$,

wobei die rechts angegebene Bindung der jeweiligen divalenten Gruppe die Bindung zum Rest R^a ist und wobei die R^a in den letztgenannten 5 Resten unabhängig voneinander jeweils H, (C₁-C₄)-Alkyl oder Halo-(C₁-C₄)-alkyl bedeuten,

Z^b, Z^c unabhängig voneinander eine direkte Bindung oder eine divalente Gruppe der Formel $-O-$, $-S-$,

—CO—, —CS—, —CO—O—, —CO—S—, —O—CO—, —S—CO—, —SO—, —SO₂—, —NR*, —SO₂—NR*, —NR*—SO₂—, —CO—NR*— oder —NR*—CO—, wobei die rechts angegebene Bindung der jeweiligen divalenten Gruppe die Bindung zum Rest R^b bzw. R^c ist und wobei die R* in den letztgenannten 5 Resten unabhängig voneinander jeweils H, (C₁—C₄)-Alkyl oder Halo-(C₁—C₄)-alkyl bedeuten, n eine ganze Zahl von 0 bis 4, vorzugsweise 0, 1 oder 2, insbesondere 0 oder 1, und m eine ganze Zahl von 0 bis 5, vorzugsweise 0, 1, 2 oder 3, insbesondere 0, 1 oder 2, bedeuten.

In der Formel (I) und den im folgenden verwendeten Formeln können die Reste Alkyl, Alkoxy, Haloalkyl, Haloalkoxy, Alkylamino und Alkylthio sowie die entsprechenden ungesättigten und/oder substituierten Reste im Kohlenstoffgerüst jeweils geradkettig oder verzweigt sein. Wenn nicht speziell angegeben, sind bei diesen Resten die niederen Kohlenstoffgerüste, z. B. mit 1 bis 4 C-Atomen bzw. bei ungesättigten Gruppen mit 2 bis 4 C-Atomen, bevorzugt. Alkylreste, auch in den zusammengesetzten Bedeutungen wie Alkoxy, Haloalkyl usw., bedeuten z. B. Methyl, Ethyl, n- oder i-Propyl, n-, i-, t- oder 2-Butyl, Pentyle, Hexyle, wie n-Hexyl, i-Hexyl und 1,3-Dimethylbutyl, Heptyle, wie n-Heptyl, 1-Methylhexyl und 1,4-Dimethylpentyl; Cycloalkyl bedeutet ein carbocyclisches gesättigtes Ringsystem, beispielsweise mit 3 bis 8 Ringatomen, z. B. Cyclopropyl, Cyclobutyl, Cyclopentyl, Cyclohexyl usw.; Alkenyl-, Alkinyl- und Cycloalkenylreste haben die Bedeutung der den Alkyl- bzw. Cycloalkylresten entsprechenden möglichen ungesättigten Reste; Alkenyl bedeutet z. B. Allyl, 1-Methylprop-2-en-1-yl, 2-Methyl-prop-2-en-1-yl, But-2-en-1-yl, But-3-en-1-yl, Methyl-but-3-en-1-yl und 1-Methyl-but-2-en-1-yl; Cycloalkenyl ist beispielsweise Cyclopentenyl oder Cyclohexenyl; Alkinyl bedeutet z. B. Propargyl, But-2-in-1-yl, But-3-in-1-yl oder 1-Methyl-but-3-in-1-yl. Alkenyl in der Form "(C₃—C₄)-Alkenyl" oder "(C₃—C₆)-Alkenyl" bedeutet vorzugsweise einen Alkenylrest mit 3 bis 4 bzw. 3 bis 6 C-Atomen, bei dem die Doppelbindung nicht an dem C-Atom liegt, das mit dem übrigen Molekülteil der Verbindung (I) verbunden ist ("yl"-Position). Entsprechendes gilt für (C₃—C₄)-Alkinyl usw.

Halogen bedeutet beispielsweise Fluor, Chlor, Brom oder Iod. Haloalkyl-, -alkenyl und -alkinyl bedeuten durch Halogen, vorzugsweise durch Fluor, Chlor und/oder Brom, insbesondere durch Fluor oder Chlor, teilweise oder vollständig substituiertes Alkyl, Alkenyl bzw. Alkinyl, z. B. CF₃, CHF₂, CH₂F, CF₃CF₂, CH₂FCHCl₂, CCl₃, CHCl₂, CH₂CH₂Cl; Haloalkyl ist z. B. OCF₃, OCHF₂, OCH₂F, CF₃CF₂O, OCH₂CF₃ und OCH₂CH₂Cl; entsprechendes gilt für Haloalkenyl und andere durch Halogen substituierte Reste.

Ein Kohlenwasserstoffrest ist ein geradkettiger, verzweigter oder cyclischer und gesättigter oder ungesättigter aliphatischer oder aromatischer Kohlenwasserstoffrest, z. B. Alkyl, Alkenyl, Alkinyl, Cycloalkyl, Cycloalkenyl oder Aryl, vorzugsweise Alkyl, Alkenyl oder Alkinyl mit bis zu 12 C-Atomen oder Cycloalkyl mit 3 bis 6 Ringatomen oder Phenyl; entsprechendes gilt für einen Kohlenwasserstoffoxy- oder Kohlenwasserstoffthioester.

Aryl bedeutet ein mono-, bi- oder polycyclisches aromatisches System, beispielsweise Phenyl, Naphthyl, Tetrahydronaphthyl, Indenyl; Indanyl, Pentalenyl, Fluorenyl und ähnliches, vorzugsweise Phenyl; Aryloxy bedeutet vorzugsweise ein dem genannten Arylrest entsprechender Oxy-Rest, insbesondere Phenoxy.

Heteroaryl oder ein heteroaromatischer Rest bedeutet ein mono-, bi- oder polycyclisches aromatisches System, in dem mindestens 1 Ring ein oder mehrere Heteroatome enthält, beispielsweise Pyridyl, Pyrimidinyl, Pyridazinyl, Pyrazinyl, Thienyl, Thiazolyl, Oxazolyl, Furyl, Pyrrolyl, Pyrazolyl und Imidazolyl. Im substituierten Fall werden insbesondere auch bicyclische oder polycyclische aromatische oder mit cycloaliphatischen Ringen anellierte Verbindungen, z. B. Chinoliny, Benzoxazolyl etc. eingeschlossen. Heteroaryl schließt auch einen heteroaromatischen Ring ein, der vorzugsweise 5- oder 6gliedrig ist und 1,2- oder 3 Heteroringatome, insbesondere aus der Gruppe N, O und S enthält. Im substituierten Fall kann der heteroaromatische Ring auch benzokondensiert sein.

Ein heterocyclischer Rest (Heterocyclyl) oder Ring (Heterocyclus) kann gesättigt, ungesättigt oder heteroaromatisch sein; er enthält ein oder mehrere Heteroringatome, vorzugsweise aus der Gruppe N, O und S; vorzugsweise ist er ein aliphatischer Heterocyclrest mit 3 bis 7 Ringatomen und bis zu 3 Heteroringatomen oder ist ein heteroaromatischer Rest mit 5 oder 6 Ringatomen und bis zu 3 Heteroringatomen. Der Rest kann z. B. ein wie oben definierter heteroaromatischer Rest oder Ring sein oder ist ein partiell hydrierter Rest wie Oxiranyl, Pyrrolidyl, Piperidyl, Piperazinyl, Dioxolanyl, Morphinyl, Tetrahydrofuryl. Als Substituenten für einen substituierten heterocyclischen Rest kommen die weiter unten genannten Substituenten in Frage, zusätzlich auch Oxo. Die Oxogruppe kann auch an den Heteroringatomen, die in verschiedenen Oxidationsstufen existieren können, z. B. bei N und S, auftreten.

Sind Substitutionen definiert durch "einen oder mehrere Reste aus einer Gruppe von Resten" beinhaltet dies sowohl die Substitution durch einen oder mehrere gleiche Reste als auch die einfache oder mehrfache Substitution durch unterschiedliche Reste.

Substituierte Reste, wie substituierte Kohlenwasserstoffreste, z. B. substituiertes Alkyl, Alkenyl, Alkinyl, Aryl, Phenyl und Benzyl, oder substituiertes Heterocyclyl, bedeuten beispielsweise einen vom unsubstituierten Grundkörper abgeleiteten substituierten Rest, wobei die Substituenten beispielsweise einen oder mehrere, vorzugsweise 1, 2 oder 3 Reste aus der Gruppe Halogen, Alkoxy, Haloalkoxy, Alkylthio, Hydroxy, Amino, Nitro, Cyano, Azido, Alkoxy-carbonyl, Alkyl-carbonyl, Formyl, Carbamoyl, Mono- und Dialkylaminocarbonyl, substituiertes Amino wie Acylamino, Mono- oder Dialkylamino, und Alkylsulfonyl, Haloalkylsulfonyl, Alkylsulfonyl, Haloalkylsulfonyl und, im Falle cyclischer Reste, auch Alkyl und Haloalkyl sowie den genannten gesättigten kohlenwasserstoffhaltigen Resten entsprechende ungesättigte aliphatische Reste, wie Alkenyl, Alkinyl, Alkenyloxy, Alkinyloxy etc. bedeuten. Bei Resten mit C-Atomen sind solche mit 1 bis 4 C-Atomen, insbesondere 1 oder 2 C-Atomen, bevorzugt. Bevorzugt sind in der Regel Substituenten aus der Gruppe Halogen, z. B. Fluor und Chlor, (C₁—C₄)-Alkyl, vorzugsweise Methyl oder Ethyl, (C₁—C₄)-Haloalkyl, vorzugsweise Trifluormethyl, (C₁—C₄)-Alkoxy, vorzugsweise Methoxy oder Ethoxy, (C₁—C₄)-Haloalkoxy, Nitro und Cyano. Besonders bevorzugt sind dabei die Substituenten Methyl, Methoxy und Chlor. Gegebenenfalls substituiertes Phenyl ist vorzugsweise Phenyl, das unsubstituiert oder ein- oder mehrfach, vorzugsweise bis zu dreifach durch gleiche oder verschiede-

ne Reste aus der Gruppe Halogen, (C₁—C₄)-Alkyl, (C₁—C₄)-Alkoxy, (C₁—C₄)-Halogenalkyl, (C₁—C₄)-Halogenalkoxy und Nitro substituiert ist, z. B. o-, m- und p-Tolyl, Dimethylphenyle, 2-, 3- und 4-Chlorphenyl, 2-, 3- und 4-Trifluor- und -Trichlorphenyl, 2,4-, 3,5-, 2,5- und 2,3-Dichlorphenyl, o-, m- und p-Methoxyphenyl.

Mono- oder disubstituiertes Amino bedeutet einen chemisch stabilen Rest aus der Gruppe der substituierten Aminoreste, welche beispielsweise durch einen bzw. zwei gleiche oder verschiedene Reste aus der Gruppe Alkyl, Alkoxy, Acyl und Aryl N-substituiert sind; vorzugsweise Monoalkylamino, Dialkylamino, Acylamino, Arylamino, N-Alkyl-N-arylamino sowie N-Heterocyclen; dabei sind Alkylreste mit 1 bis 4 C-Atomen bevorzugt; Aryl ist dabei vorzugsweise Phenyl oder substituiertes Phenyl; für Acyl gilt dabei die weiter unten genannte Definition, vorzugsweise (C₁—C₄)-Alkanoyl. Entsprechendes gilt für substituiertes Hydroxylamino oder Hydrazino.

Gegenstand der Erfindung sind auch alle Stereoisomeren, die von Formel (I) umfaßt sind, und deren Gemische. Solche Verbindungen der Formel (I) enthalten ein oder mehrere asymmetrische C-Atome oder auch Doppelbindungen, die in der allgemeinen Formel (I) nicht gesondert angegeben sind. Die durch ihre spezifische Raumform definierten möglichen Stereoisomeren, wie Enantiomere, Diastereomere, Z- und E-Isomere sind alle von der Formel (I) umfaßt und können nach üblichen Methoden aus Gemischen der Stereoisomeren erhalten oder auch durch stereoselektive Reaktionen in Kombination mit dem Einsatz von stereochemisch reinen Ausgangsstoffen hergestellt werden.

Die Verbindungen der Formel (I) können Salze bilden, bei denen der Wasserstoff der —SO₂—NH-Gruppe, d. h. im Falle von R⁴=H, oder auch andere acide Wasserstoffatome (z. B. aus COOH u. a.) durch ein für die Landwirtschaft geeignetes Kation ersetzt wird. Diese Salze sind beispielsweise Metallsalze; vorzugsweise Alkali- oder Erdalkalisalze, insbesondere Natrium- und Kaliumsalze, oder auch Ammoniumsalze oder Salze mit organischen Aminen. Ebenso kann Salzbildung durch Anlagerung einer Säure an basische Gruppen, wie z. B. Amino und Alkylamino, erfolgen. Geeignete Säuren hierfür sind starke anorganische und organische Säuren, beispielsweise HCl, HBr, H₂SO₄ oder HNO₃.

Aus Gründen der höheren Safenerwirkung und/oder besseren Herstellbarkeit sind erfindungsgemäße Verbindungen der Formel (I) oder deren Salze von näherem Interesse, worin R¹ Wasserstoff, (C₁—C₁₂)-Alkyl, (C₂—C₈)-Alkenyl, (C₂—C₈)-Alkynyl, (C₃—C₈)-Cycloalkyl, (C₃—C₈)-Cycloalkenyl, (C₁—C₈)-Alkoxy, (C₂—C₈)-Alkenyloxy, (C₂—C₈)-Alkynyloxy, (C₃—C₈)-Cycloalkoxy, (C₃—C₈)-Cycloalken-yloxy, (C₁—C₈)-Alkylthio, (C₂—C₈)-Alkenylthio, (C₂—C₈)-Alkynylthio, (C₃—C₈)-Cycloalkylthio, (C₃—C₈)-Cycloalkenylthio, Aryl oder Heterocyclyl mit 3 bis 8 Ringatomen und 1 bis 3 Heteroringatomen aus der Gruppe N, O und S, wobei jeder der letztgenannten 17 Reste unsubstituiert oder durch einen oder mehrere gleiche oder verschiedene Reste aus der Gruppe Halogen, Cyano, Nitro, Amino, Hydroxy, Carboxy, Formyl, Carbonamid, Sulfonamid und Reste der Formel —Z^a—R^a substituiert ist,

R² Wasserstoff oder (C₁—C₄)-Alkyl, vorzugsweise H, oder R¹ und R² zusammen mit der Gruppe der Formel —CO—N— den Rest eines 3- bis 8-gliedrigen gesättigten oder ungesättigten heterocyclischen Rings, der neben dem N-Atom der Gruppe der Formel —CO—N— noch 1 oder 2 Heteroatome aus der Gruppe N, O und S enthalten kann, und R³, im Falle daß n = 1 ist, oder die R³ unabhängig voneinander, im Falle daß n größer als 1 ist, jeweils Halogen, Cyano, Nitro, Amino, Hydroxy, Phosphoryl, Carboxy, CHO, CONH₂, SO₂NH₂ oder einen Rest der Formel —Z^b—R^b,

R⁴ Wasserstoff oder (C₁—C₄)-Alkyl, vorzugsweise H, R⁵, im Falle daß n = 1 ist, oder die R⁵ unabhängig voneinander, im Falle daß n größer als 1 ist, jeweils Halogen, Cyano, Nitro, Amino, Hydroxy, Carboxy, Phosphoryl, CHO, CONH₂, SO₂NH₂ oder einen Rest der Formel —Z^c—R^c,

R^a (C₁—C₈)-Alkyl, (C₃—C₆)-Cycloalkyl, (C₂—C₈)-Alkenyl, (C₃—C₆)-Cycloalkenyl, (C₂—C₈)-Alkynyl, Phenyl oder einen Heterocyclylrest mit 3 bis 6 Ringatomen und 1 bis 3 Heteroringatomen aus der Gruppe N, O und S, wobei jeder der 7 letztgenannten Reste unsubstituiert oder durch einen oder mehrere gleiche oder verschiedene Reste aus der Gruppe Halogen, Cyano, Nitro, Amino, Hydroxy, Mono- und Di-[(C₁—C₄)-alkyl]-amino substituiert ist, oder einen Alkylrest, in dem mehrere, vorzugsweise 2 oder 3, nicht benachbarte CH₂-Gruppen jeweils durch ein Sauerstoffatom ersetzt sind,

R^b, R^c unabhängig voneinander (C₁—C₈)-Alkyl, (C₃—C₆)-Cycloalkyl, (C₂—C₈)-Alkenyl, (C₃—C₆)-Cycloalkenyl, (C₂—C₈)-Alkynyl, Phenyl oder einen Heterocyclylrest mit 3 bis 6 Ringatomen und 1 bis 3 Heteroringatomen aus der Gruppe N, O und S, wobei jeder der 7 letztgenannten Reste unsubstituiert oder durch einen oder mehrere gleiche oder verschiedene Reste aus der Gruppe Halogen, Cyano, Nitro, Amino, Hydroxy, Phosphoryl, Halogen-(C₁—C₄)-alkoxy, Mono- und Di-[(C₁—C₄)-alkyl]-amino substituiert ist, oder einen Alkylrest, in dem mehrere, vorzugsweise 2 oder 3, nicht benachbarte CH₂-Gruppen jeweils durch ein Sauerstoffatom ersetzt sind,

Z^a eine divalente Gruppe der Formel —O—, —S—, —CO—, —CS—, —CO—O—, —CO—S—, —O—CO—, —S—CO—, —SO—, —SO₂—, —NR*—, —CO—NR*— oder —NR*—CO—, wobei die rechts angegebene Bindung der jeweiligen divalenten Gruppe die Bindung zum Rest R^a ist und wobei die R* in den letztgenannten beiden Resten unabhängig voneinander jeweils H, (C₁—C₄)-Alkyl oder (C₁—C₄)-Haloalkyl bedeuten,

Z^b, Z^c unabhängig voneinander eine direkte Bindung oder eine divalente Gruppe der Formel —O—, —S—, —CO—, —CS—, —CO—O—, —CO—S—, —O—CO—, —S—CO—, —SO—, —SO₂—, —NR*—, —SO₂—NR*—, —NR*—SO₂—, —CO—NR*— oder —NR*—CO—, wobei die rechts angegebene Bindung der jeweiligen divalenten Gruppe die Bindung zum Rest R^b bzw. R^c ist und wobei die R* in den letztgenannten 5 Resten unabhängig voneinander jeweils H, (C₁—C₄)-Alkyl oder (C₁—C₄)-Alkyl bedeuten,

bedeuten. Von besonderem Interesse sind erfindungsgemäße Safener der Formel (I) oder deren Salze, worin R¹ Wasserstoff, (C₁—C₁₂)-Alkyl, (C₂—C₈)-Alkenyl, (C₂—C₈)-Alkynyl, (C₃—C₈)-Cycloalkyl, (C₃—C₈)-Cycloalkenyl, (C₁—C₈)-Alkoxy, (C₂—C₈)-Alkenyloxy, (C₂—C₈)-Alkynyloxy, (C₃—C₈)-Cycloalkoxy, (C₃—C₈)-Cycloalken-

yl oxy, (C₁—C₆)-Alkylthio, (C₂—C₆)-Alkenylthio, (C₂—C₆)-Alkylthio, (C₃—C₆)-Cycloalkylthio, (C₃—C₆)-Cycloalkenylthio, Phenyl oder Heterocyclyl mit 3 bis 6 Ringatomen und 1 bis 3 Heteroringatomen aus der Gruppe N, O und S, wobei jeder der vorstehenden C-haltigen Reste unsubstituiert oder durch einen oder mehrere, vorzugsweise bis zu drei gleiche oder verschiedene Substituenten aus der Gruppe Halogen, Nitro, Cyano, Amino, Hydroxy, (C₁—C₆)-Alkoxy, worin eine oder mehrere, vorzugsweise bis zu drei nicht benachbarte CH₂-Gruppen durch Sauerstoff ersetzt sein können, (C₁—C₆)-Alkylthio, (C₁—C₆)-Alkylsulfinyl, (C₁—C₆)-Alkylsulfonyl, (C₂—C₆)-Alkenyloxy, (C₂—C₆)-Alkenylthio, (C₂—C₆)-Alkinyloxy, (C₂—C₆)-Alkylthio, (C₃—C₆)-Cycloalkyl, (C₃—C₆)-Cycloalkenyl, (C₃—C₆)-Cycloalkoxy, (C₃—C₆)-Cycloalkenyloxy, Mono- und Di-[(C₁—C₄)-alkyl]-amino, [(C₁—C₆)-Alkoxy]-carbonyl, [(C₂—C₆)-Alkenyloxy]-carbonyl, [(C₂—C₆)-Alkinyloxy]-carbonyl, [(C₁—C₆)-Alkylthio]-carbonyl, [(C₁—C₆)-Alkyl]-carbonyl, [(C₂—C₆)-Alkenyl]-carbonyl, [(C₂—C₆)-Alkyl]-carbonyl, Phenyl, Phenyl-(C₁—C₆)-alkoxy, Heterocyclyl mit 3 bis 6 Ringatomen und 1 bis 3 Heteroringatomen aus der Gruppe N, O und S und im Falle cyclischer Reste auch (C₁—C₆)-Alkyl substituiert sind, wobei jeder der 25 letztgenannten Reste unsubstituiert oder durch einen oder mehrere Reste aus der Gruppe Halogen, Nitro, Amino, Cyano und Hydroxy substituiert ist,

R² Wasserstoff oder (C₁—C₄)-Alkyl, vorzugsweise H, oder
R¹ und R² zusammen mit der Gruppe der Formel —CO—N— den Rest eines 5- bis 6-gliedrigen gesättigten oder ungesättigten heterocyclischen Rings, der neben dem N-Atom der Gruppe der Formel —CO—N— noch 1 Heteroatom aus der Gruppe N, O und S enthalten kann, und

R³, R⁵ jeweils gleiche oder verschiedene Reste, welche unabhängig voneinander Halogen, Nitro, Amino, Hydroxy, Cyano, Sulfamoyl, (C₁—C₆)-Alkyl, (C₃—C₆)-Cycloalkyl, (C₂—C₆)-Alkenyl, (C₂—C₆)-Alkyl, (C₁—C₆)-Alkoxy, (C₂—C₆)-Alkenyloxy, (C₂—C₆)-Alkinyloxy, Mono- oder Di-[(C₁—C₄)-Alkyl]-aminosulfonyl, (C₁—C₆)-Alkylthio, (C₁—C₆)-Alkylsulfinyl, (C₁—C₆)-Alkylsulfonyl, (C₁—C₆)-Alkoxy-carbonyl, (C₁—C₆)-Alkylthio-carbonyl, (C₁—C₆)-Alkyl-carbonyl, wobei jeder der letztgenannten 15 Reste unsubstituiert oder durch einen oder mehrere, vorzugsweise bis zu drei gleiche oder verschiedene Reste aus der Gruppe Halogen, Halogen-(C₁—C₆)-alkoxy, Phosphoryl, Nitro, Amino, Cyano, Hydroxy, (C₁—C₆)-Alkoxy, worin eine oder mehrere, vorzugsweise bis zu drei nicht benachbarte CH₂-Gruppen durch Sauerstoff ersetzt sein können, und im Falle cyclischer Reste auch (C₁—C₄)-Alkyl und (C₁—C₄)-Haloalkyl substituiert ist, bedeuten.

Von besonderem Interesse sind erfindungsgemäße Safener der Formel (I) oder deren Salze, worin
R¹ Wasserstoff, (C₁—C₆)-Alkyl, (C₂—C₆)-Alkenyl, (C₂—C₆)-Alkyl, (C₃—C₆)-Cycloalkyl, (C₃—C₆)-Cycloalkenyl, (C₁—C₆)-Alkoxy, (C₂—C₆)-Alkenyloxy, (C₂—C₆)-Alkinyloxy, (C₃—C₆)-Cycloalkoxy, (C₃—C₆)-Cycloalkenyloxy, (C₁—C₆)-Alkylthio, (C₂—C₆)-Alkenylthio, (C₂—C₆)-Alkylthio, (C₃—C₆)-Cycloalkylthio, (C₃—C₆)-Cycloalkenylthio, Phenyl oder Heterocyclyl mit 3 bis 6 Ringatomen und 1 bis 3 Heteroringatomen aus der Gruppe N, O und S, wobei jeder der 17 letztgenannten Reste unsubstituiert oder durch einen oder mehrere gleiche oder verschiedene Substituenten aus der Gruppe Halogen, Cyano, (C₁—C₆)-Alkoxy, (C₁—C₆)-Alkylthio, (C₁—C₄)-Alkylsulfinyl, (C₁—C₄)-Alkylsulfonyl, (C₂—C₄)-Alkenyloxy, (C₂—C₄)-Alkenylthio, (C₂—C₄)-Alkinyloxy, (C₂—C₄)-Alkylthio, (C₃—C₆)-Cycloalkyl, (C₃—C₆)-Cycloalkenyl, (C₃—C₆)-Cycloalkoxy, (C₃—C₆)-Cycloalkenyloxy, Mono- und Di-[(C₁—C₄)-alkyl]-amino, [(C₁—C₆)-Alkoxy]-carbonyl, [(C₁—C₆)-Alkylthio]-carbonyl, [(C₁—C₆)-Alkyl]-carbonyl, Phenyl, Phenyl-(C₁—C₄)-alkoxy, Heterocyclyl mit 5 bis 6 Ringatomen und 1 bis 3 Heteroringatomen aus der Gruppe N, O und S und im Falle cyclischer Reste auch (C₁—C₄)-Alkyl substituiert ist, wobei jeder der 21 letztgenannten Reste unsubstituiert oder durch einen oder mehrere Reste aus der Gruppe Halogen und Cyano und im Falle cyclischer Reste auch (C₁—C₄)-Alkyl substituiert ist,

R² Wasserstoff oder (C₁—C₄)-Alkyl oder
R¹ und R² zusammen mit der Gruppe der Formel —CO—N— den Rest eines 5- bis 6-gliedrigen gesättigten oder ungesättigten heterocyclischen Rings, der neben dem N-Atom der Gruppe der Formel —CO—N— kein weiteres Heteroringatom enthält, und

R³, R⁵ jeweils gleiche oder verschiedene Reste, welche unabhängig voneinander Halogen, Nitro, Amino, Hydroxy, Cyano, Sulfamoyl, (C₁—C₆)-Alkyl, (C₃—C₆)-Cycloalkyl, (C₂—C₆)-Alkenyl, (C₂—C₆)-Alkyl, (C₁—C₆)-Alkoxy, (C₂—C₆)-Alkenyloxy, (C₂—C₆)-Alkinyloxy, Mono- und Di-[(C₁—C₄)-Alkyl]-aminosulfonyl, (C₁—C₆)-Alkylthio, (C₁—C₆)-Alkylsulfinyl, (C₁—C₆)-Alkylsulfonyl, (C₁—C₆)-Alkoxy-carbonyl, (C₁—C₆)-Alkylthio-carbonyl, (C₁—C₆)-Alkyl-carbonyl, wobei jeder der letztgenannten 15 Reste unsubstituiert oder durch einen oder mehrere gleiche oder verschiedene Reste aus der Gruppe Halogen, Halogen-(C₁—C₄)-alkoxy, Cyano, (C₁—C₆)-Alkoxy und im Falle cyclischer Reste auch (C₁—C₄)-Alkyl und (C₁—C₄)-Haloalkyl substituiert ist, bedeuten.

Bevorzugt als Safener sind solche Verbindungen (I) oder deren Salze, worin in der Formel (I)

R¹ Wasserstoff, (C₁—C₆)-Alkyl, (C₃—C₆)-Cycloalkyl, (C₂—C₆)-Alkenyl, (C₃—C₆)-Cycloalkenyl, (C₁—C₆)-Alkoxy, Phenyl oder Heterocyclyl mit 3 bis 6 Ringatomen und 1 bis 3 Heteroringatomen, vorzugsweise 1 oder 2 Heteroringatomen, aus der Gruppe N, O und S, wobei jeder der 7 letztgenannten Reste unsubstituiert oder durch einen oder mehrere gleiche oder verschiedene Reste aus der Gruppe Halogen, (C₁—C₆)-Alkoxy, worin eine oder mehrere CH₂-Gruppen durch Sauerstoff ersetzt sein können, (C₁—C₆)-Halogenalkoxy, (C₁—C₂)-Alkylsulfinyl, (C₁—C₂)-Alkylsulfonyl, (C₃—C₆)-Cycloalkyl, (C₁—C₄)-Alkoxy-carbonyl, (C₁—C₄)-Alkyl-carbonyl und Phenyl und im Falle im Falle cyclischer Reste auch (C₁—C₄)-Alkyl und (C₁—C₄)-Haloalkyl substituiert ist,

R² Wasserstoff,
R³ Halogen, Halogen-(C₁—C₄)-alkyl, Halogen-(C₁—C₄)-alkoxy, (C₁—C₄)-Alkyl, (C₁—C₄)-Alkoxy, (C₁—C₄)-Alkylsulfinyl, (C₁—C₄)-Alkoxy-carbonyl oder (C₁—C₄)-Alkyl-carbonyl,

R⁴ Wasserstoff,
R⁵ Halogen, (C₁—C₄)-Alkyl, (C₁—C₄)-Halogenalkyl, Halogen-(C₁—C₄)-alkoxy, (C₃—C₆)-Cycloalkyl, Phenyl, (C₁—C₄)-Alkoxy, Cyano, (C₁—C₄)-Alkylthio, (C₁—C₄)-Alkylsulfinyl, (C₁—C₄)-Alkylsulfonyl, (C₁—C₄)-Alkoxy-

carbonyl, (C₁—C₄)-Alkylcarbonyl,
n 0, 1 oder 2 und
m 1 oder 2 bedeuten.

Besonders bevorzugt sind als Safener erfindungsgemäße Verbindungen der Formel (I) oder deren Salze,
5 worin

R¹ Wasserstoff, (C₁—C₆)-Alkyl, (C₃—C₆)-Cycloalkyl, Furanyl oder Thienyl, wobei jeder der letztgenannten 4
Reste unsubstituiert oder durch einen oder mehrere Substituenten aus der Gruppe Halogen, (C₁—C₄)-Alkoxy,
Halogen-(C₁—C₄)-alkoxy und (C₁—C₄)-Alkylthio und im Falle cyclischer Reste auch (C₁—C₄)-Alkyl und
(C₁—C₄)-Haloalkyl substituiert ist,

10 R² Wasserstoff,

R³ Halogen, Halogen-(C₁—C₄)-alkyl, Halogen-(C₁—C₄)-alkoxy, (C₁—C₄)-Alkyl, (C₁—C₄)-Alkoxy, (C₁—C₄)-Al-
kylsulfonil, (C₁—C₄)-Alkoxy-carbonyl, (C₁—C₄)-Alkylcarbonyl,
vorzugsweise Halogen, (C₁—C₄)-Halogenalkyl, wie Trifluormethyl, (C₁—C₄)-Alkoxy, Halogen-(C₁—C₄)-alkoxy,
(C₁—C₄)-Alkoxy-carbonyl, (C₁—C₄)-Alkylsulfonil,

15 R⁴ Wasserstoff,

R⁵ Halogen, (C₁—C₄)-Alkyl, Halogen-(C₁—C₄)-alkyl, Halogen-(C₁—C₄)-alkoxy, (C₃—C₆)-Cycloalkyl, Phenyl-,
(C₁—C₄)-Alkoxy, Cyano, (C₁—C₄)-Alkylthio, (C₁—C₄)-Alkylsulfonil, (C₁—C₄)-Alkylsulfonil, (C₁—C₄)-Alkoxy-
carbonyl, (C₁—C₄)-Alkylcarbonyl,
vorzugsweise Halogen, (C₁—C₄)-Alkyl, (C₁—C₄)-Halogenalkyl, wie Trifluormethyl, Halogen-(C₁—C₄)-alkoxy,
20 (C₁—C₄)-Alkoxy, (C₁—C₄)-Alkylthio,

n 0, 1 oder 2 und

m 1 oder 2 bedeuten.

Die Verbindungen der Formel (I) sind zum Teil bekannt. Ihre Safenerwirkung ist jedoch noch nicht bekannt
gewesen; siehe US-A-2411495, US-A-2423976, US-A-2503820, CH-242291, Seydel et al, Arzneimittelforschung
25 14 (1964) 705, worin einige Verbindungen (I) als Zwischenprodukte für pharmazeutische Sulfonamide beschrie-
ben sind. Bekannt sind Verbindungen der Formel (I), worin

a) R² = H, R³ H, n = 0 und

a1) R¹ = CH₃ und

30 m = 0 oder (R⁵)_m = 2-, 3- oder 4-CH₃, 4-C₂H₅, 4-n-C₃H₇, 4-i-C₃H₇, 4-OCH₃, 4-i-OC₃H₇, 4-NH₂, 4-NO₂,
2,4-(CH₃)₂, 3,4-(CH₃)₂, 2,5-(CH₃)₂, 2,4,5-(CH₃)₃, 2,4,6-(CH₃)₃, 2,3,4,5,6-(CH₃)₅, 3-CH₃-4-OCH₃,
3-CH₃-4-SCH₃, 2,4-(OCH₃)₂, 2,5-(OCH₃)₂, 3,4,5-(OCH₃)₃, 2-OCH₃-4-NH₂, 2-OCH₃-4-NO₂ oder
zwei Reste R³ zusammen die Gruppe —OCH₂O—,

a2) R¹ = H, n-C₃H₇, n-C₆H₁₃, Cyclohexyl oder 2-Methylphenyl und

35 (R⁵)_m = 2 CH₃,

a3) R¹ = n-C₅H₁₁ und

m = 0 oder (R⁵)_m = 2-CH₃, 3-NO₂, 4-NO₂, 2,3-(CH=CH—CH=CH),

a4) R¹ = n-C₉H₁₉ und m = 0,

a5) R¹ = OCH₃, (R⁵)_m = 2-i-OC₃H₇,

40 a6) R¹ = OC₂H₅, (R⁵)_m = 2-OCH₃, 2-COOH, 3,5-(CH₃)₂,

a7) R¹ = CH₂CH₂COOH und

m = 0 oder (R⁵)_m = 4-i-OC₃H₇,

a8) R¹ = CH = CHCOOH und (R⁵)_m = 2-CH₃ oder 4-i-OC₃H₇,

a9) R¹ = 4-Methoxyphenyl und (R⁵)_m = 4-OCH₃,

45 a10) R¹ = 4-Nitrophenyl und (R⁵)_m = 4-NO₂,

a11) R¹ = Benzodioxol-6-yl und (R⁵)_m = 3,4-(—OCH₂O—),

a12) R¹ = 3,5-Dimethyl-1-phenyl-pyrazol-4-yl oder

2,3-Dimethyl-1-phenyl-5-oxo-pyrazol-4-yl und

(R⁵)_m = 4-i-OC₃H₇,

50 b) R¹ = H, R² = H, R⁴ = CH₃, n = m = 0,

c) R¹ = CH₃, R² = H, (R³)_n = einen anellierten Benzolring in 2,3-Stellung und m = 0,

d) R¹ = Phenyl, R² = R⁴ = H, (R³)_n = 3-Phenylcarbonyloxy und m = 0.

Die Erfindung betrifft auch herbizide Mittel mit einem wirksamen Gehalt an

55

A) mindestens einem herbiziden Wirkstoff aus der Gruppe, welche ALS-Hemmstoffe und Fettsäurebiosyn-
these-inhibitoren enthalten, und

B) mindestens einem erfindungsgemäßen Safener der Formel (I) oder dessen Salz.

60 Die Erfindung betrifft auch ein Verfahren zum Schutz von Kulturpflanzen, vorzugsweise Getreide- oder
Maispflanzen, vor phytotoxischen Nebenwirkungen von Herbiziden, insbesondere aus der Gruppe der Sulfonyl-
harnstoffe, das dadurch gekennzeichnet ist, daß eine wirksame Menge mindestens einer Verbindung der Formel
(I) vor, nach oder gleichzeitig mit dem obengenannten herbiziden Wirkstoff auf die Pflanzen, Pflanzensamen
oder die Anbaufläche appliziert wird.

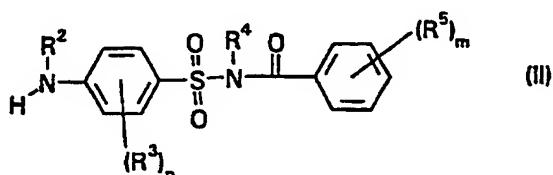
65 Die Erfindung betrifft weiterhin die Verwendung von Verbindungen der Formel (I) zum Schutz von Kultur-
pflanzen vor phytotoxischen Nebenwirkungen der oben definierten Herbizide.

Die Verbindungen der allgemeinen Formel (I) lassen sich nach allgemein bekannten Verfahren herstellen (z. B.
K. Kojima et al, J. Pharm. Soc. Jpn, 71, (1951), 626; A.D.B. Sloan, Chem. Ind., 1969, 1305; Bretschneider et al,

Monatsh. Chemie 32, (1956), 47; K. Takatori et al., J. Pharm. Soc. Jpn., 78, (1958), 546].

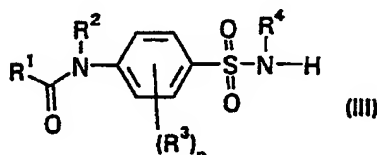
So kann die Herstellung der erfindungsgemäßen Verbindungen der Formel I in der Weise erfolgen, daß man

1. eine Verbindung der Formel (II),

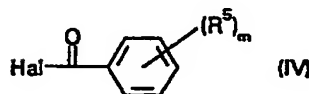


worin R^2 , R^3 , R^4 , R^5 , n und m wie in Formel (I) definiert sind, mit einem Acylierungsmittel der Formel $R^1-CO-Nuc$, worin Nuc eine Abgangsgruppe ist, z. B. mit einem Acylierungsmittel wie einem Carbonsäurehalogenid oder Carbonsäureanhydrid $R^1-CO-Cl$ bzw. $R^1-CO-O-CO-R^1$ umgesetzt, worin R^1 wie in Formel (I) definiert ist;

2. eine Verbindung der Formel (III),



worin R^1 , R^2 , R^3 , R^4 und n wie in Formel (I) definiert sind, mit einem Benzoylhalogenid der Formel (IV) umgesetzt,



worin R^5 und m die in Formel (I) gegebenen Bedeutungen haben.

Die Umsetzungen nach Varianten 1 und 2 erfolgen vorzugsweise in einem inerten organischen Lösungsmittel in Gegenwart eines säurebindenden Mittels. Als Lösungsmittel eignen sich beispielsweise aprotisch polare Lösungsmittel, z. B. Ether wie THF (Tetrahydrofuran) oder Dioxan, Ketone wie Acetonitril, Amide wie DMF (Dimethylformamid). Als Basen werden vorzugsweise organische Basen, z. B. substituierte Amine wie Triethylamin, Pyridin oder DMAP (Dimethylaminopyridin), verwendet.

Die Reaktionstemperaturen liegen vorzugsweise im Bereich zwischen $-20^\circ C$ und $120^\circ C$.

Werden die erfindungsgemäßen Safener der Formel (I) in subtoxischen Konzentrationen zusammen mit den herbiziden Wirkstoffen oder auch in einer beliebigen Reihenfolge ausgebracht, so sind sie in der Lage, die phytotoxischen Nebenwirkungen dieser Herbizide zu reduzieren bzw. völlig aufzuheben, ohne jedoch die Wirksamkeit der Herbizide gegenüber den Schadpflanzen zu vermindern. Geeignete Herbizide, die mit den erfindungsgemäßen Safenern kombiniert werden können, sind beispielsweise solche aus der Gruppe der Sulfonylharnstoffe, der Imidazolinone oder der (Hetero)Aryloxy-phenoxyalkancarbonsäurederivate.

Geeignete Herbizide aus der Sulfonylharnstoff-Reihe sind z. B. Pyrimidinyl- oder Triazinyl-aminocarbonyl-[benzol-, pyridin-, pyrazol-, thiophen- und (alkylsulfonyl)alkylamino-]-sulfamide. Bevorzugt als Substituenten am Pyrimidinring oder Triazinring sind Alkoxy, Alkyl, Haloalkoxy, Haloalkyl, Halogen oder Dimethylamino, wobei alle Substituenten unabhängig voneinander kombinierbar sind. Bevorzugte Substituenten im Benzol-, Pyridin-, Pyrazol-, Thiophen- oder (Alkylsulfonyl)alkylamino-Teil sind Alkyl, Alkoxy, Halogen, Nitro, Alkoxy-carbonyl, Aminocarbonyl, Alkylaminocarbonyl, Dialkylaminocarbonyl, Alkoxyaminocarbonyl, Halogenalkoxy, Halogenalkyl, Alkylcarbonyl, Alkoxyalkyl, (Alkylsulfonyl)alkylamino. Geeignete Sulfonylharnstoffe sind beispielsweise

1) Phenyl- und Benzylsulfonylharnstoffe und verwandte Verbindungen, z. B.

1-(2-Chlorphenylsulfonyl)-3-(4-methoxy-6-methyl-1,3,5-triazin-2-yl)-harnstoff (Chlorsulfuron),

1-(2-Ethoxycarbonylphenylsulfonyl)-3-(4-chlor-6-methoxypyrimidin-2-yl)-harnstoff (Chlorimuron-ethyl),

1-(2-Methoxyphenylsulfonyl)-3-(4-methoxy-6-methyl-1,3,5-triazin-2-yl)-harnstoff (Metsulfuron-methyl),

1-(2-Chlorethoxyphenylsulfonyl)-3-(4-methoxy-6-methyl-1,3,5-triazin-2-yl)-harnstoff (Triasulfuron),

1-(2-Methoxycarbonylphenylsulfonyl)-3-(4,6-dimethylpyrimidin-2-yl)-harnstoff (Sulfometuron-methyl),

1-(2-Methoxycarbonylphenylsulfonyl)-3-(4-methoxy-6-methyl-1,3,5-triazin-2-yl)-3-methylharnstoff (Tribenuron-methyl),

1-(2-Methoxycarbonylbenzylsulfonyl)-3-(4,6-dimethoxypyrimidin-2-yl)-harnstoff (Bensulfuron-methyl),

1-(2-Methoxycarbonylphenylsulfonyl)-3-(4,6-bis-(difluormethoxy)-pyrimidin-2-yl)-harnstoff (Primisulfuron-methyl),

3-(4-Ethyl-6-methoxy-1,3,5-triazin-2-yl)-1-(2,3-dihydro-1,1-dioxo-2-methylbenzo[b]thiophen-7-sulfonyl)harnstoff (s. EP-A-79683),

3-(4-Ethoxy-6-ethyl-1,3,5-triazin-2-yl)-1-(2,3-dihydro-1,1-dioxo-2-methylbenzo[b]thiophen-7-sulfonyl)harnstoff (s. EP-A-79683),

3-(4-Methoxy-6-methyl-1,3,5-triazin-2-yl)-1-(2-methoxycarbonyl-5-iodphenylsulfonyl)-harnstoff (s. WO 92/13845),

DPX-66037, Triflursulfuron-methyl (s. Brighton Crop Prot. Conf. — Weeds — 1995, S. 853),

CGA-277476, (s. Brighton Crop Prot. Conf. — Weeds — 1995, S. 79),

2) Thienylsulfonylharnstoffe, z. B.

1-(2-Methoxycarbonylthiopen-3-yl)-3-(4-methoxy-6-methyl-1,3,5-triazin-2-yl)-harnstoff (Thifensulfuron-methyl),

3) Pyrazolylsulfonylharnstoffe, z. B.

1-(4-Ethoxycarbonyl-1-methylpyrazol-5-yl-sulfonyl)-3-(4,6-dimethoxypyrimidin-2-yl)harnstoff (Pyrazosulfuron-methyl),

Methyl-3-chlor-5-(4, 6-dimethoxypyrimidin-2-ylcarbamoylsulfamoyl)-1-methylpyrazol-4-carboxylat (s. EP 282613),

5-(4,6-Dimethoxypyrimidin-2-yl-carbamoylsulfamoyl)-1-(2-pyridyl)-pyrazol-4-carbonsäuremethylester

(NC-330, s. Brighton Crop Prot. Conference — Weeds — 1991, Vol. 1, S. 45 ff.),

DPX-A8947, Azimsulfuron, (s. Brighton Crop Prot. Conf. — Weeds — 1995, S. 65),

4) Sulfondiamid-Derivate, z. B.

3-(4,6-Dimethoxypyrimidin-2-yl)-1-(N-methyl-N-methylsulfonylamino-sulfonyl)-harnstoff (Amidosulfuron) und Strukturanaloge (s. EP-A-131258 und Z. Pfl. Krankh. Pfl. Schutz, Sonderheft XII, 489—497 (1990)),

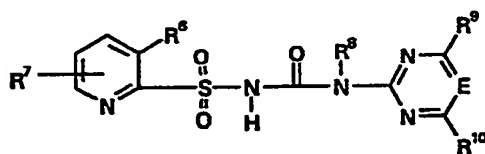
5) Pyridylsulfonylharnstoffe, z. B.

1-(3-N,N-Dimethylaminocarbonylpyridin-2-ylsulfonyl)-3-(4,6-dimethoxypyrimidin-2-yl)harnstoff (Nicosulfuron),

1-(3-Ethylsulfonylpyridin-2-ylsulfonyl)-3-(4,6-dimethoxypyrimidin-2-yl)-harnstoff (Rimsulfuron),

2-[3-(4,6-Dimethoxypyrimidin-2-yl)ureidosulfonyl]-6-trifluormethyl-3-pyridincarbonsäuremethylester, Natriumsalz (DPX—KE459, Flupyr-sulfuron, s. Brighton Crop Prot. Conf. — Weeds — 1995, S. 49),

Pyridylsulfonylharnstoffe, wie sie in DE-A-40 00 503 und DE-A-40 30 577 beschrieben sind, vorzugsweise solche der Formel



worin

E CH oder N, vorzugsweise CH,

R⁶ Iod oder NR¹¹R¹²,

R⁷ H, Halogen, Cyano, (C₁—C₃)-Alkyl, (C₁—C₃)-Alkoxy, (C₁—C₃)-Halogenalkyl, (C₁—C₃)-Halogenalkoxy, (C₁—C₃)-Alkylthio, (C₁—C₃)-Alkoxy-(C₁—C₃)-alkyl, (C₁—C₃)-Alkoxy-carbonyl, Mono- oder Di-((C₁—C₃)-alkyl)-amino, (C₁—C₃)-Alkyl-sulfinyl oder -sulfonyl, SO₂—NR⁸R^b oder CO—NR⁸R^b, insbesondere H,

R⁸, R^b unabhängig voneinander H, (C₁—C₃)-Alkyl, (C₁—C₃)-Alkenyl, (C₁—C₃)-Alkynyl oder zusammen —(CH₂)₄—, —(CH₂)₅— oder (CH₂)₂—O—(CH₂)₂—,

R⁹ H oder CH₃,

R⁹ Halogen, (C₁—C₂)-Alkyl, (C₁—C₂)-Alkoxy, (C₁—C₂)-Halogenalkyl, vorzugsweise CF₃, (C₁—C₂)-Halogenalkoxy, vorzugsweise OCHF₂ oder OCH₂CF₃,

R¹⁰ (C₁—C₂)-Alkyl, (C₁—C₂)-Halogenalkoxy, vorzugsweise OCHF₂, oder (C₁—C₂)-Alkoxy, und

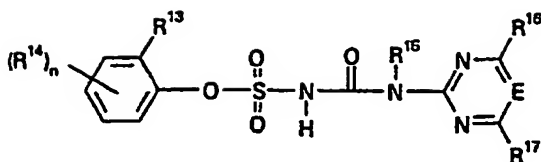
R¹¹ (C₁—C₄)-Alkyl und

R¹² (C₁—C₄)-Alkylsulfonyl oder

R¹¹ und R¹² gemeinsam eine Kette der Formel —(CH₂)₃SO₂— oder —(CH₂)₄SO₂ bedeuten,

z. B. 3-(4,6-Dimethoxypyrimidin-2-yl)-1-[3-(N-methylsulfonyl-N-methylamino)pyridin-2-yl-sulfonyl]-harnstoff, oder deren Salze,

6) Alkoxyphenoxy-sulfonylharnstoffe, wie sie in EP-A-0342569 beschrieben sind, vorzugsweise solche der Formel



worin

ECH oder N, vorzugsweise CH,

R¹³ Ethoxy, Propoxy oder Isopropoxy,

R¹⁴ Wasserstoff, Halogen, NO₂, CF₃, CN, (C₁-C₄)-Alkyl, (C₁-C₄)-Alkoxy, (C₁-C₄)-Alkylthio oder ((C₁-C₃)-Alkoxy)-carbonyl, vorzugsweise in 6-Position am Phenylring,

n 1, 2 oder 3, vorzugsweise 1,

R¹⁵ Wasserstoff, (C₁-C₄)-Alkyl oder (C₃-C₄)-Alkenyl,

R¹⁶, R¹⁷ unabhängig voneinander Halogen, (C₁-C₂)-Alkyl, (C₁-C₂)-Alkoxy, (C₁-C₂)-Halogenalkyl,

(C₁-C₂)-Halogenalkoxy oder (C₁-C₂)-Alkoxy-(C₁-C₂)-alkyl, vorzugsweise OCH₃ oder CH₃, bedeuten,

z. B. 3-(4,6-Dimethoxypyrimidin-2-yl)-1-(2-ethoxyphenoxy)sulfonylharnstoff, oder deren Salze,

7) Imidazolylsulfonylharnstoffe, z. B.

MON 37500, Sulfosulfuron (s. Brighton Crop Prot. Conf. — Weeds — 1995, S 57),

und andere verwandte Sulfonylharnstoffderivate und Mischungen daraus.

Geignete Herbizide aus der Gruppe der Imidazolinone sind beispielsweise 2-(4-Alkyl-5-oxo-2-imidazolin-2-yl)-benzoesäurederivate oder 2-(4-Alkyl-5-oxo-2-imidazolin-2-yl)-heteroarylcarbonsäurederivate wie z. B.

— 2-(4-Isopropyl-4-methyl-5-oxo-2-imidazolin-2-yl)-5-methylbenzoesäuremethylester und 2-(4-Isopropyl-4-methyl-5-oxo-2-imidazolin-2-yl)-4-methylbenzoesäure (Imazamethabenz),

— 5-Ethyl-2-(4-isopropyl-4-methyl-5-oxo-2-imidazolin-2-yl)-pyridin-3-carbonsäure (Imazethapyr),

— 2-(4-Isopropyl-4-methyl-5-oxo-2-imidazolin-2-yl)-chinolin-3-carbonsäure (Imazaquin),

— 2-(4-Isopropyl-4-methyl-5-oxo-2-imidazolin-2-yl)-pyridin-3-carbonsäure (Imazapyr),

— 5-Methyl-2-(4-Isopropyl-4-methyl-5-oxo-2-imidazolin-2-yl)-pyridin-3-carbonsäure (Imazethamethapyr).

Geignete Herbizide aus der Gruppe der Herbizide vom Typ der Phenoxyphenoxy- und Heteroaryloxyphenoxy-carbonsäurederivate sind z. B.

a) Phenoxy-phenoxy- und Benzyloxy-phenoxy-carbonsäure-derivate, z. B.

— 2-(4-(2,4-Dichlorphenoxy)-phenoxy)-propionsäuremethylester (Diclofopmethyl),

— 2-(4-(4-Brom-2-chlorphenoxy)-phenoxy)-propionsäuremethylester (s. DE-A-26 01 548),

— 2-(4-(4-Brom-2-fluorphenoxy)-phenoxy)-propionsäuremethylester (s. US-A-4808750),

— 2-(4-(2-Chlor-4-trifluormethylphenoxy)-phenoxy)-propionsäuremethylester (s. DE-A-24 33 067),

— 2-(4-(2-Fluor-4-trifluormethylphenoxy)-phenoxy)-propionsäuremethylester (s. US-A-4808750),

— 2-(4-(2,4-Dichlorbenzyl)-phenoxy)propionsäuremethylester (s. DE-A-24 17 487),

— 4-(4-(4-Trifluormethylphenoxy)-phenoxy)-pent-2-en-säureethylester,

— 2-(4-(4-Trifluormethylphenoxy)-phenoxy)-propionsäuremethylester (s. DE-A-24 33 067),

b) "Einkernige" Heteroaryloxy-phenoxy-alkancarbonsäurederivate, z. B.

— 2-(4-(3,5-Dichlorpyridyl-2-oxy)-phenoxy)-propionsäureethylester (s. EP-A-2925),

— 2-(4-(3,5-Dichlorpyridyl-2-oxy)-phenoxy)-propionsäurepropargylester (EP-A-31 14),

— 2-(4-(3-Chlor-5-trifluormethyl-2-pyridyloxy)-phenoxy)-propionsäuremethylester (s. EP-A-3890),

— 2-(4-(3-Chlor-5-trifluormethyl-2-pyridyloxy)-phenoxy)-propionsäureethylester (s. EP-A-3890),

— 2-(4-(5-Chlor-3-fluor-2-pyridyloxy)-phenoxy)-propionsäurepropargylester (EP-A-1 91736),

— 2-(4-(5-Trifluormethyl-2-pyridyloxy)-phenoxy)-propionsäurebutylester (Fluazifop-butyl),

c) "Zweikernige" Heteroaryloxy-phenoxy-alkancarbonsäurederivate, z. B.

— 2-(4-(6-Chlor-2-chinoxalyloxy)-phenoxy)-propionsäure-methylester und -ethylester (Quizalofop-methyl und -ethyl),

— 2-(4-(6-Fluor-2-chinoxalyloxy)-phenoxy)-propionsäuremethylester (s. J. Pest. Sci. Vol. 10, 61 (1985)),

— 2-(4-(6-Chlor-2-chinoxalyloxy)-phenoxy)-propionsäure und -2-isopropylidenaminooxyethylester (Propanil),

— 2-(4-(6-Chlorbenzoxazol-2-yl-oxy)-phenoxy)-propionsäureethylester (Fenoxaprop-ethyl), dessen D(+) Isomer (Fenoxaprop-P-ethyl) und 2-(4-(6-Chlorbenzthiazol-2-yloxy)-phenoxy)propionsäureethylester (s. DE-A-26 40 730),

— 2-(4-(6-Chlorchinoxalyloxy)-phenoxy)-propionsäure-tetrahydrofur-2-ylmethyl-ester (s. EP-A 323 727).

Die obengenannten Herbizide sind dem Fachmann bekannt und in der Regel in "The Pesticide Manual", The British Crop Protection Council and the Royal Soc. of Chemistry, 10th edition, 1994 oder in "Agricultural Chemicals Book II — Herbicides —", by W.T. Thompson, Thompson Publications, Fresno CA, USA 1990 oder in "Farm Chemicals Handbook '90", Meister Publishing Company, Willoughby OH, USA 1990 beschrieben.

Die herbizide Wirkstoffe und die erwähnten Safener können zusammen (als fertige Formulierung oder im Tank-mix-Verfahren) oder in beliebiger Reihenfolge nacheinander ausgebracht werden. Das Gewichtsverhältnis

Safener : Herbizid kann innerhalb weiter Grenzen variieren und liegt vorzugsweise im Bereich von 1 : 10 bis 10 : 1, insbesondere von 1 : 10 bis 5 : 1. Die jeweils optimalen Mengen an Herbizid und Safener sind vom Typ des verwendeten Herbizids oder vom verwendeten Safener sowie von der Art des zu behandelnden Pflanzenbestandes abhängig und lassen sich von Fall zu Fall durch entsprechende Vorversuche ermitteln.

Haupteinsatzgebiete für die Anwendung der Safener sind vor allem Getreidekulturen (Weizen, Roggen, Gerste, Hafer), Reis, Mais, Sorghum, aber auch Baumwolle und Sojabohne, vorzugsweise Getreide und Mais.

Ein besonderer Vorteil der erfindungsgemäßen Safener der Formel (I) ist bei deren Kombination mit Herbiziden aus der Gruppe der Sulfonylharnstoffe festzustellen. Einige Herbizide dieser Strukturklasse können speziell in Getreidekulturen und/oder Mais nicht oder nicht genügend selektiv eingesetzt werden. Durch die Kombination mit den erfindungsgemäßen Safenern sind auch bei diesen Herbiziden in Getreide oder Mais hervorragende Selektivitäten zu erreichen.

Die Safener der Formel (I) können je nach ihren Eigenschaften zur Vorbehandlung des Saatgutes der Kulturpflanze (Beizung der Samen) verwendet werden oder vor der Saat in die Saatsfurchen eingebracht oder zusammen mit dem Herbizid vor oder nach dem Auflaufen der Pflanzen angewendet werden. Voraufaufbehandlung schließt sowohl die Behandlung der Anbaufläche vor der Aussaat als auch die Behandlung der angesäten, aber noch nicht bewachsenen Anbauflächen ein. Bevorzugt ist die gemeinsame Anwendung mit dem Herbizid. Hierzu können Tankmischungen oder Fertigformulierungen eingesetzt werden.

Die benötigten Aufwandmengen der Safener können je nach Indikation und verwendetem Herbizid innerhalb weiter Grenzen schwanken und liegen in der Regel im Bereich von 0,001 bis 5 kg/ha, vorzugsweise 0,005 bis 0,5 kg/ha, insbesondere 5—100 g/ha Aktivsubstanz.

Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist deshalb auch ein Verfahren zum Schutz von Kulturpflanzen vor phytotoxischen Nebenwirkungen von Herbiziden aus der Gruppe der Sulfonylharnstoffe, das dadurch gekennzeichnet ist, daß eine wirksame Menge einer Verbindung der Formel (I) vor, nach oder gleichzeitig mit dem Herbizid auf die Pflanzen, Pflanzensamen oder die Anbaufläche appliziert wird.

Gegenstand der Erfindung sind auch pflanzenschützende Mittel, die einen Wirkstoff der Formel (I) und übliche Formulierungshilfsmittel enthalten, sowie herbizide Mittel, die einen Wirkstoff der Formel I und ein Herbizid aus der Gruppe der Sulfonylharnstoffe sowie im Bereich des Pflanzenschutzes übliche Formulierungshilfsmittel enthalten.

Die Verbindungen der Formel (I) und deren Kombinationen mit einem oder mehreren der genannten Herbizide können auf verschiedene Art formuliert werden, je nachdem welche biologischen und/oder chemisch-physikalischen Parameter vorgegeben sind. Als Formulierungsmöglichkeiten kommen beispielsweise in Frage: Spritzpulver (WP), wasserlösliche Pulver (SP), wasserlösliche Konzentrate, emulgierbare Konzentrate (EC), Emulsionen (EW), wie Öl-in-Wasser- und Wasser-in-Öl-Emulsionen, versprühbare Lösungen oder Suspensionen, Suspensionskonzentrate (SC), Dispersionen auf Öl- oder Wasserbasis, ölmischbare Lösungen, Kapselsuspensionen (CS), Stäubemittel (DP), Beizmittel, Granulate für die Streu- und Bodenapplikation, Granulate (GR) in Form von Mikro-, Sprüh-, Aufzugs- und Adsorptionsgranulaten, Granulate für die Boden- bzw. Streuapplikation, wasserdispergierbare Granulate (WG), wasserlösliche Granulate (SG), ULV-Formulierungen, Mikrokapseln und Wachse.

Diese einzelnen Formulierungstypen sind im Prinzip bekannt und werden beispielsweise beschrieben in: Winnacker-Küchler, "Chemische Technologie", Band 7, C. Hauser Verlag München, 4. Aufl. 1986, Wade van Valkenburg, "Pesticide Formulations", Marcel Dekker, N.Y., 1973; K. Martens, "Spray Drying" Handbook, 3rd Ed. 1979, G. Goodwin Ltd. London.

Die notwendigen Formulierungshilfsmittel wie Inertmaterialien, Tenside, Lösungsmittel und weitere Zusatzstoffe sind ebenfalls bekannt und werden beispielsweise beschrieben in: Watkins, "Handbook of Insecticide Dust Diluents and Carriers", 2nd Ed., Darland Books, Caldwell N.J., H.v. Olphen, "Introduction to Clay Colloid Chemistry", 2nd Ed., J. Wiley & Sons, N.Y.; C. Marsden, "Solvents Guide", 2nd Ed., Interscience, N.Y. 1963; McCutcheon's "Detergents and Emulsifiers Annual", MC Publ. Corp., Ridgewood N.J.; Sisley and Wood, "Encyclopedia of Surface Active Agents", Chem. Publ. Co. Inc., N.Y. 1964; Schönfeldt, "Grenzflächenaktive Äthylenoxidaddukte", Wiss. Verlagsgesell., Stuttgart 1976; Winnacker-Küchler, "Chemische Technologie", Band 7, C. Hauser Verlag München, 4. Aufl. 1986.

Auf der Basis dieser Formulierungen lassen sich auch Kombinationen mit anderen pestizid wirksamen Stoffen, Düngemitteln und/oder Wachstumsregulatoren herstellen, z. B. in Form einer Fertigformulierung oder als Tankmix.

Spritzpulver sind in Wasser gleichmäßig dispergierbare Präparate, die neben dem Wirkstoff außer einem Verdünnungs- oder Inertstoff noch Tenside ionischer und/oder nichtionischer Art (Netzmittel, Dispergiemittel), z. B. polyoxyethylierte Alkylphenole, polyoxethylierte Fettalkohole, polyoxethylierte Fettamine, Fettalkoholpolyglykolethersulfate, Alkansulfonate, Alkylbenzolsulfonate, ligninsulfonsaures Natrium, 2,2'-dinaphthylmethan-6,6'-disulfonsaures Natrium, dibutyl-naphthalin-sulfonsaures Natrium oder auch oleoylethyltaurinsäures Natrium enthalten.

Emulgierbare Konzentrate werden durch Auflösen des Wirkstoffes in einem organischen Lösungsmittel z. B. Butanol, Cyclohexanon, Dimethylformamid, Xylol oder auch höhersiedenden Aromaten oder Kohlenwasserstoffen oder Mischungen der organischen Lösungsmittel unter Zusatz von einem oder mehreren Tensiden ionischer und/oder nichtionischer Art (Emulgatoren) hergestellt. Als Emulgatoren können beispielsweise verwendet werden: Alkylarylsulfonsäure Calcium-Salze wie Ca-dodecylbenzolsulfonat oder nichtionische Emulgatoren wie Fettsäurepolyglykolester, Alkylaryl-polyglykolether, Fettalkoholpolyglykolether, Propylenoxid-Ethylenoxid-Kondensationsprodukte, Alkylpolyether, Sorbitanester wie z. B. Sorbitanfettsäureester oder Polyoxethylensorbitanester wie z. B. Polyoxyethylensorbitanfettsäureester.

Stäubemittel erhält man durch Vermahlen des Wirkstoffes mit fein verteilten festen Stoffen, z. B. Talkum,

natürlichen Tonen, wie Kaolin, Bentonit und Pyrophyllit, oder Diatomeenerde.

Suspensionskonzentrate können auf Wasser- oder Ölbasis sein. Sie können beispielsweise durch Naß-Ver-mahlung mittels handelsüblicher Perlmühlen und gegebenenfalls Zusatz von Tensiden, wie sie z. B. oben bei den anderen Formulierungstypen bereits aufgeführt sind, hergestellt werden.

Emulsionen, z. B. Öl-in-Wasser-Emulsionen (EW), lassen sich beispielsweise mittels Rührern, Kolloidmühlen und/oder statischen Mischern unter Verwendung von wäßrigen organischen Lösungsmitteln und gegebenenfalls Tensiden, wie sie z. B. oben bei den anderen Formulierungstypen bereits aufgeführt sind, herstellen.

Granulate können entweder durch Verdüsen des Wirkstoffes auf adsorptionsfähiges, granuliertes Inertmaterial hergestellt werden oder durch Aufbringen von Wirkstoffkonzentraten mittels Klebmitteln, z. B. Polyvinylalkohol, polyacrylsaurem Natrium oder auch Mineralölen auf die Oberfläche von Trägerstoffen wie Sand, Kaolinite oder von granuliertem Inertmaterial. Auch können geeignete Wirkstoffe in der für die Herstellung von Düngemittelgranulaten üblichen Weise — gewünschtenfalls in Mischung mit Düngemitteln — granuliert werden.

Wasserdispergierbare Granulate werden in der Regel nach den üblichen Verfahren wie Sprühtrocknung, Wirbelbett-Granulierung, Teller-Granulierung, Mischung mit Hochgeschwindigkeitsmischern und Extrusion ohne festes Inertmaterial hergestellt.

Zur Herstellung von Teller-, Fließbett-, Extruder- und Sprühgranulate siehe z. B. Verfahren in "Spray-Drying Handbook" 3rd ed. 1979, G. Goodwin Ltd., London; J.E. Browning, "Agglomeration", Chemical and Engineering 1967, Seiten 147 ff; "Perry's Chemical Engineer's Handbook", 5th Ed., McGraw-Hill, New York 1973, S. 8—57.

Für weitere Einzelheiten zur Formulierung von Pflanzenschutzmitteln siehe z. B. G.C. Klingman, "Weed Control as a Science", John Wiley and Sons, Inc., New York, 1961, Seiten 81—96 und J.D. Freyer, S.A. Evans, "Weed Control Handbook", 5th Ed., Blackwell Scientific Publications, Oxford, 1968, Seiten 101—103.

Die agrochemischen Zubereitungen enthalten in der Regel 0,1 bis 99 Gew.-%, insbesondere 0,1 bis 95 Gew.-%, Wirkstoff der Formel (I) (Safener) oder des Safener/Herbizid-Wirkstoffgemischs und 1 bis 99,9 Gew.-%, insbesondere 5 bis 99,8 Gew.-%, eines festen oder flüssigen Zusatzstoffes und 0 bis 25 Gew.-%, insbesondere 0,1 bis 25 Gew.-%, eines Tensides.

In Spritzpulvern beträgt die Wirkstoffkonzentration z. B. etwa 10 bis 90 Gew.-%, der Rest zu 100 Gew.-% besteht aus üblichen Formulierungsbestandteilen. Bei emulgierbaren Konzentraten kann die Wirkstoffkonzentration etwa 1 bis 90, vorzugsweise 5 bis 80 Gew.-% betragen. Staubbörmige Formulierungen enthalten 1 bis 30 Gew.-% Wirkstoff, vorzugsweise meistens 5 bis 20 Gew.-% an Wirkstoff, versprühbare Lösungen enthalten etwa 0,05 bis 80, vorzugsweise 2 bis 50 Gew.-% Wirkstoff. Bei wasserdispergierbaren Granulaten hängt der Wirkstoffgehalt zum Teil davon ab, ob die wirksame Verbindung flüssig oder fest vorliegt und welche Granulierungsmittel, Füllstoffe usw. verwendet werden. Bei den in Wasser dispergierbaren Granulaten liegt der Gehalt an Wirkstoff beispielsweise zwischen 1 und 95 Gew.-%, vorzugsweise zwischen 10 und 80 Gew.-%.

Daneben enthalten die genannten Wirkstoffformulierungen gegebenenfalls die jeweils üblichen Haft-, Netz-, Dispergier-, Emulgier-, Penetrations-, Konservierungs-, Frostschutz- und Lösungsmittel, Füll-, Träger- und Farbstoffe, Entschäumer, Verdunstungshemmer und den pH-Wert und die Viskosität beeinflussende Mittel.

Zur Anwendung werden die in handelsüblicher Form vorliegenden Formulierungen gegebenenfalls in üblicher Weise verdünnt, z. B. bei Spritzpulvern, emulgierbaren Konzentraten, Dispersionen und wasserdispergierbaren Granulaten mittels Wasser. Staubbörmige Zubereitungen, Granulate sowie versprühbare Lösungen werden vor der Anwendung üblicherweise nicht mehr mit weiteren inerten Stoffen verdünnt. Mit den äußeren Bedingungen wie Temperatur, Feuchtigkeit, der Art des verwendeten Herbizids u. a. variiert die erforderliche Aufwandmenge der Safener.

A. Formulierungsbeispiele

a) Ein Stäubemittel wird erhalten, indem man 10 Gew.-Teile einer Verbindung der Formel (I) oder eines Wirkstoffgemischs aus einem Herbizid und einem Safener der Formel (I) und 90 Gew.-Teile Talkum als Inertstoff mischt und in einer Schlagmühle zerkleinert.

b) Ein in Wasser leicht dispergierbares, benetzbares Pulver wird erhalten, indem man 25 Gewichtsteile einer Verbindung der Formel (I) oder eines Wirkstoffgemischs aus einem Herbizid und einem Safener der Formel (I), 64 Gewichtsteile kaolinhaltigen Quarz als Inertstoff, 10 Gewichtsteile ligninsulfonsaures Kalium und 1 Gew.-Teil oleoilylmethyltaurinsaures Natrium als Netz- und Dispergiermittel mischt und in einer Stößmühle mahlt.

c) Ein in Wasser leicht dispergierbares Dispersionskonzentrat wird erhalten, indem man 20 Gewichtsteile einer Verbindung der Formel (I) oder eines Wirkstoffgemischs aus einem Herbizid und einem Safener der Formel (I) mit 6 Gew.-Teilen Alkylphenolpolyglykolether (®Triton X 207), 3 Gew.-Teilen Isotridecanolpolyglykolether (8 EO) und 71 Gew.-Teilen paraffinischem Mineralöl (Siedebereich z. B. ca. 255 bis über 277°C) mischt und in einer Reibkugelmühle auf eine Feinheit von unter 5 Mikron vermahlt.

d) Ein emulgierbares Konzentrat wird erhalten aus 15 Gew.-Teilen einer Verbindung der Formel (I) oder eines Wirkstoffgemischs aus einem Herbizid und einem Safener der Formel (I), 75 Gew.-Teilen Cyclohexanon als Lösungsmittel und 10 Gew.-Teilen oxethyliertes Nonylphenol als Emulgator.

e) Ein in Wasser dispergierbares Granulat wird erhalten indem man 75 Gewichtsteile einer Verbindung der Formel (I) oder eines Wirkstoffgemischs aus einem Herbizid und einem Safener der Formel (I),

10 Gewichtsteile ligninsulfonsaures Calcium,

5 Gewichtsteile Natriumlaurylsulfat,

3 Gewichtsteile Polyvinylalkohol und

7 Gewichtsteile Kaolin

mischt, auf einer Stütmühle mahlt und das Pulver in einem Wirbelbett durch Aufsprühen von Wasser als Granulierflüssigkeit granuliert.

f) Ein in Wasser dispergierbares Granulat wird auch erhalten, indem man

25 Gewichtsteile einer Verbindung der Formel (I) oder eines Wirkstoffgemischs aus einem Herbizid und einem Safener der Formel (I),

5 Gewichtsteile 2,2'-dinaphthylmethan-6,6'-disulfonsaures Natrium

2 Gewichtsteile oleoylmethyltaurinsaures Natrium,

1 Gewichtsteil Polyvinylalkohol,

17 Gewichtsteile Calciumcarbonat und

50 Gewichtsteile Wasser

auf einer Kolloidmühle homogenisiert und vorzerkleinert, anschließend auf einer Perlmühle mahlt und die so erhaltene Suspension in einem Sprühturm mittels einer Einstoffdüse zerstäubt und trocknet.

B. Herstellungsbeispiele

1. N-[4-(2-Methoxybenzoylsulfamoyl)phenyl]-cyclopentancarboxamid

(Beispiel 172 aus Tabelle 1)

1a. 2-Methoxy-N-(4-nitrophenylsulfonyl)-benzamid

30,0 g (0,15 mol) 4-Nitrobenzolsulfonamid werden mit 30,0 g (0,3 mol) Triethylamin in 300 ml Acetonitril versetzt und bei 50°C mit 27,8 g (0,16 mol) o-Anisoylchlorid — in 20 ml Acetonitril gelöst — versetzt. Nach 3 h bei 50°C wird in 80 ml Eiswasser eingetrührt und der Niederschlag abgesaugt und getrocknet. Weiteres Produkt kann durch Ansäuern der Mutterlauge erhalten werden; Ausbeute: 41,4 g (83%); Schmp.: 154—158°C.

1b. 2-Methoxy-N-(4-aminophenylsulfonyl)-benzamid

50,0 g (0,15 mol) 2-Methoxy-N-(4-nitrophenylsulfonyl)-benzamid werden in einer Mischung von 450 ml Ethanol und 750 ml 2n HCl suspendiert und auf 50°C erwärmt. Bei dieser Temperatur werden 97,2 g (1,5 mol) Zinkpulver portionsweise zugegeben und weitere 2 h gerührt. Nach Abkühlung wird filtriert, das Filtrat bis zur Hälfte eingeeengt und gekühlt, der Niederschlag abgesaugt und getrocknet; Ausbeute: 43,6 g (96%); Schmp.: 180—182°C.

1c. N-[4-(2-Methoxybenzoylsulfamoyl)phenyl]-cyclopentancarboxamid

28 g (9 mmol) 2-Methoxy-N-(4-aminophenylsulfonyl)-benzamid werden in 100 ml Dioxan suspendiert, bei 0°C mit 0,72 g (9 mmol) Pyridin und 1,21 g (9 mmol) Cyclopentancarbonsäurechlorid versetzt und 2 h bei dieser Temperatur gerührt. Anschließend gibt man die Reaktionsmischung in Wasser und saugt den erhaltenen Niederschlag ab. Nach Trocknung werden 2,68 g (73%) N-[4-(2-Methoxybenzoylsulfamoyl)phenyl]-cyclopentancarboxamid mit einem Schmelzpunkt von 202—206°C erhalten.

2. N-[4-(2-Methoxybenzoylsulfamoyl)phenyl]-2,4-dichlorbenzamid

(Beispiel 215 aus Tabelle 1)

2a. N-(4-Sulfamoylphenyl)-2,4-dichlorbenzamid

10 g (60 mmol) Sulfanilamid werden in 150 ml Dioxan suspendiert und mit 4,6 g (60 mmol) Pyridin versetzt. Bei 0°C werden dann 12,2 g (60 mmol) 2,4-Dichlorbenzoylchlorid zugegeben und weitere 2 h bei Raumtemperatur nachgerührt. Die Mischung wird in 200 ml Wasser eingetrührt, der ausfallende Niederschlag wird abgesaugt und getrocknet;

Ausbeute: 16,9 g (85%); Schmp.: 228—232°C.

2b. N-[4-(2-Methoxybenzoylsulfamoyl)phenyl]-2,4-dichlorbenzamid

5 g (15 mmol) N-(4-Sulfamoylphenyl)-2,4-dichlorbenzamid werden bei 0°C in 80 ml Acetonitril vorgelegt und mit 2,93 g (30 mmol) Triethylamin sowie einer katalytischen Menge DMAP (4-Dimethylaminopyridin) versetzt. Anschließend tropft man 2,47 g (15 mmol) o-Anisoylchlorid — in 20 ml Acetonitril gelöst — hinzu. Nach weiteren 2 h bei Raumtemperatur wird in Wasser gegeben und der Niederschlag abgesaugt; Ausbeute: 4,2 g (60%); Schmp.: 140—146°C.

3. 2-Methoxy-N-[4-(2-methoxybenzoylsulfamoyl)phenyl]-acetamid

(Beispiel 160 aus Tabelle 1)

3a. 2-Methoxy-N-(4-sulfamoylphenyl)-acetamid

10 g (0,06 mol) Sulfanilamid werden in 150 ml Dioxan suspendiert und mit 4,6 g (60 mmol) Pyridin versetzt. Bei 0°C werden dann 6,3 g (60 mmol) Methoxyessigsäurechlorid zugegeben und weitere 2 h bei Raumtemperatur nachgerührt. Die Mischung wird in 200 ml Wasser eingerührt, der ausfallende Niederschlag wird abgesaugt und getrocknet; Ausbeute: 12,9 g (91%); Schmp.: 200–208°C.

3b. 2-Methoxy-N-[4-(2-methoxybenzoylsulfamoyl)phenyl]-acetamid

8 g (33 mmol) 2-Methoxy-N-(4-sulfamoylphenyl)-acetamid werden in 160 ml Acetonitril bei 0°C vorgelegt und mit 6,63 g (66 mmol) Triethylamin sowie einer katalytischen Menge DMAP versetzt. Anschließend gibt man 5,6 g (33 mmol) 2-Methoxybenzoylchlorid — in 20 ml Acetonitril gelöst — bei 0°C hinzu und rührt weitere 2 bei dieser Temperatur. Nach weiteren 2 h bei Raumtemperatur wird in Wasser gegeben und der Niederschlag abgesaugt; Ausbeute: 10,5 g (84%); Schmp.: 170–172°C.

In den nachfolgenden Tabellen sind beispielhaft eine Reihe von Verbindungen der allgemeinen Formel (I) aufgeführt, die in analoger Weise zu den obigen Beispielen 1 bis 3 und den weiter oben erwähnten Methoden erhalten werden können. In den Tabellen bedeuten:

Me = Methyl

Et = Ethyl

n-Pr = n-Propyl

i-Pr = Isopropyl

c-Pr = Cyclopropyl

n-, i-, t- oder s-Bu = normal-(geradkettiges), iso-, tertiär-, sekundär-Butyl oder

c-Bu = Cyclobutyl

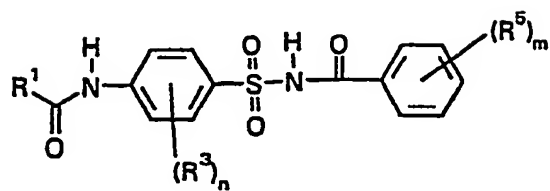
Schmp. = Schmelzpunkt (in °C).

Indexzahlen sind aus Platzgründen nicht tiefgestellt bzw. hochgestellt; so bedeutet z. B. OCF₃ den Rest Trifluormethoxy = OCF₃, usw.

In der Kopfzeile bedeutet R¹ = R¹, usw.

Tabelle 1

Verbindungen der Formel (Ia)



(Ia)

| Verb.Nr. | R1 | R3 | R5 | Schmp. [°C] |
|----------|--------|----|------------------|-------------|
| 1 | H | H | 2-CF3 | |
| 2 | H | H | 2-Cl | |
| 3 | H | H | 2-OCF3 | |
| 4 | H | H | 2-OEt | |
| 5 | H | H | 2-OMe | 181 |
| 6 | H | H | 2-OMe, 4-Cl | |
| 7 | H | H | 2-OMe, 4-Me | |
| 8 | H | H | 2-OMe, 5-Cl | |
| 9 | H | H | 2-OMe, 5-Me | |
| 10 | H | H | 3,6-Di-Cl, 2-OMe | |
| 11 | OMe | H | 2,4-Di-OMe | |
| 12 | OMe | H | 2-CF3 | |
| 13 | OMe | H | 2-OCF3 | |
| 14 | OMe | H | 2-OEt | |
| 15 | OMe | H | 2-OMe | 211 |
| 16 | OMe | H | 2-OMe, 4-Cl | |
| 17 | OMe | H | 2-OMe, 4-Me | |
| 18 | OMe | H | 2-OMe, 4-SMe | |
| 19 | OMe | H | 2-OMe, 5-Cl | |
| 20 | OMe | H | 2-OMe, 5-Me | |
| 21 | OMe | H | 3,6-Di-Cl, 2-OMe | |
| 22 | OEt | H | 2-OCF3 | |
| 23 | OEt | H | 2-OEt | |
| 24 | OEt | H | 2-OMe | 170 |
| 25 | OEt | H | 2-OMe, 4-Cl | |
| 26 | OEt | H | 2-OMe, 4-Me | |
| 27 | OEt | H | 2-OMe, 5-Cl | |
| 28 | OEt | H | 2-OMe, 5-Me | |
| 29 | OEt | H | 3,6-Di-Cl, 2-OMe | |
| 30 | O-C6H5 | H | 2-OMe | 160 |
| 31 | O-n-Pr | H | 2-OMe | |
| 32 | O-i-Pr | H | 2-OMe | |

| Verb.Nr. | R1 | R3 | R5 | Schmp. [°C] |
|----------|-------------------------------|----|--------------------|-------------|
| 33 | O-CH=CH ₂ | H | 2-OMe | |
| 34 | SMe | H | 2-OCF ₃ | |
| 35 | SMe | H | 2-OEt | |
| 36 | SMe | H | 2-OMe | |
| 37 | SMe | H | 2-OMe, 4-Cl | |
| 38 | SMe | H | 2-OMe, 4-Me | |
| 39 | SMe | H | 2-OMe, 4-SMe | |
| 40 | SMe | H | 2-OMe, 5-Cl | |
| 41 | SMe | H | 2-OMe, 5-Me | |
| 42 | SMe | H | 3,6-Di-Cl, 2-OMe | |
| 43 | SEt | H | 2-OMe | 174 |
| 44 | SEt | H | 2-OMe, 4-Cl | |
| 45 | SEt | H | 2-OMe, 4-Me | |
| 46 | SEt | H | 2-OMe, 5-Cl | |
| 47 | SEt | H | 2-OMe, 5-Me | |
| 48 | S-n-Pr | H | 2-OMe | |
| 49 | S-i-Pr | H | 2-OMe | |
| 50 | C ₆ H ₅ | H | 2-OMe | |
| 51 | Me | H | 2,4-Di-OMe | |
| 52 | Me | H | 2-CF ₃ | |
| 53 | Me | H | 2-Cl | |
| 54 | Me | H | 2-OCF ₃ | |
| 55 | Me | H | 2-OEt | 222 |
| 56 | Me | H | 2-OMe | 228 |
| 57 | Me | H | 2-OMe, 4-Cl | 131 |
| 58 | Me | H | 2-OMe, 4-Me | |
| 59 | Me | H | 2-OMe, 4-SMe | |
| 60 | Me | H | 2-OMe, 5-Cl | 225 |
| 61 | Me | H | 2-OMe, 5-Me | |
| 62 | Me | H | 3,4-Di-Me | |
| 63 | Me | H | 3,6-Di-Cl, 2-OMe | |
| 64 | Et | H | 2,4-Di-OMe | |
| 65 | Et | H | 2-CF ₃ | |
| 66 | Et | H | 2-Cl | |
| 67 | Et | H | 2-OCF ₃ | |
| 68 | Et | H | 2-OEt | |
| 69 | Et | H | 2-OMe | |
| 70 | Et | H | 2-OMe, 4-Cl | |
| 71 | Et | H | 2-OMe, 4-Me | |
| 72 | Et | H | 2-OMe, 4-SMe | |
| 73 | Et | H | 2-OMe, 5-Cl | |
| 74 | Et | H | 2-OMe, 5-Me | |
| 75 | Et | H | 3,6-Di-Cl, 2-OMe | |
| 76 | i-Pr | H | 2,4-Di-OMe | |

| Verb.Nr. | R1 | R3 | R5 | Schmp. [°C] |
|----------|------|----|------------------|-------------|
| 77 | i-Pr | H | 2-CF3 | |
| 78 | i-Pr | H | 2-Cl | |
| 79 | i-Pr | H | 2-OCF3 | |
| 80 | i-Pr | H | 2-OEt | |
| 81 | i-Pr | H | 2-OMe | 224 |
| 82 | i-Pr | H | 2-OMe, 4-Cl | |
| 83 | i-Pr | H | 2-OMe, 4-Me | |
| 84 | i-Pr | H | 2-OMe, 5-Cl | |
| 85 | i-Pr | H | 2-OMe, 5-Me | |
| 86 | i-Pr | H | 3,6-Di-Cl, 2-OMe | |
| 87 | n-Pr | H | 2-CF3 | |
| 88 | n-Pr | H | 2-Cl | |
| 89 | n-Pr | H | 2-OCF3 | |
| 90 | n-Pr | H | 2-OEt | |
| 91 | n-Pr | H | 2-OMe | |
| 92 | n-Pr | H | 2-OMe, 4-Cl | |
| 93 | n-Pr | H | 2-OMe, 4-Me | |
| 94 | n-Pr | H | 2-OMe, 5-Cl | |
| 95 | n-Pr | H | 2-OMe, 5-Me | |
| 96 | n-Pr | H | 3,6-Di-Cl, 2-OMe | |
| 97 | c-Pr | H | 2,4-Di-OMe | 213 |
| 98 | c-Pr | H | 2-CF3 | 262 |
| 99 | c-Pr | H | 2-Cl | |
| 100 | c-Pr | H | 2-OCF3 | 229 |
| 101 | c-Pr | H | 2-OEt | 125 |
| 102 | c-Pr | H | 2-OMe | 212 |
| 103 | c-Pr | H | 2-OMe, 4-Cl | |
| 104 | c-Pr | H | 2-OMe, 4-Me | |
| 105 | c-Pr | H | 2-OMe, 4-SMe | 227 |
| 106 | c-Pr | H | 2-OMe, 5-Cl | 246 |
| 107 | c-Pr | H | 2-OMe, 5-Me | |
| 108 | c-Pr | H | 3,6-Di-Cl, 2-OMe | |
| 109 | i-Bu | H | 2-CF3 | |
| 110 | i-Bu | H | 2-Cl | |
| 111 | i-Bu | H | 2-OCF3 | |
| 112 | i-Bu | H | 2-OEt | |
| 113 | i-Bu | H | 2-OMe | |
| 114 | i-Bu | H | 2-OMe, 4-Cl | |
| 115 | i-Bu | H | 2-OMe, 4-Me | |
| 116 | i-Bu | H | 2-OMe, 5-Cl | |
| 117 | i-Bu | H | 2-OMe, 5-Me | |
| 118 | i-Bu | H | 3,6-Di-Cl, 2-OMe | |
| 119 | n-Bu | H | 2-CF3 | |
| 120 | n-Bu | H | 2-Cl | |

| Verb.Nr. | R1 | R3 | R5 | Schmp. [°C] |
|----------|---------------|----|------------------|-------------|
| 121 | n-Bu | H | 2-OCF3 | |
| 122 | n-Bu | H | 2-OEt | |
| 123 | n-Bu | H | 2-OMe | |
| 124 | n-Bu | H | 2-OMe, 4-Cl | |
| 125 | n-Bu | H | 2-OMe, 4-Me | |
| 126 | n-Bu | H | 2-OMe, 5-Cl | |
| 127 | n-Bu | H | 2-OMe, 5-Me | |
| 128 | n-Bu | H | 3,6-Di-Cl, 2-OMe | |
| 129 | c-Bu | H | 2,4-Di-OMe | |
| 130 | c-Bu | H | 2-CF3 | |
| 131 | c-Bu | H | 2-Cl | |
| 132 | c-Bu | H | 2-OCF3 | 249 |
| 133 | c-Bu | H | 2-OEt | |
| 134 | c-Bu | H | 2-OMe | 210 |
| 135 | c-Bu | H | 2-OMe, 4-Cl | 195 |
| 136 | c-Bu | H | 2-OMe, 4-Me | |
| 137 | c-Bu | H | 2-OMe, 4-SMe | 219 |
| 138 | c-Bu | H | 2-OMe, 5-Cl | |
| 139 | c-Bu | H | 2-OMe, 5-Me | |
| 140 | c-Bu | H | 3,6-Di-Cl, 2-OMe | |
| 141 | t-Bu | H | 2-CF3 | |
| 142 | t-Bu | H | 2-Cl | 248 |
| 143 | t-Bu | H | 2-OCF3 | |
| 144 | t-Bu | H | 2-OEt | 226 |
| 145 | t-Bu | H | 2-OMe | 235 |
| 146 | t-Bu | H | 2-OMe, 4-Cl | 119 |
| 147 | t-Bu | H | 2-OMe, 4-Me | |
| 148 | t-Bu | H | 2-OMe, 5-Cl | 190 |
| 149 | t-Bu | H | 2-OMe, 5-Me | |
| 150 | CHCH3-CH2-CH3 | H | 2-OMe | |
| 151 | CHCH3-CH2-CH3 | H | 2-OMe, 4-Cl | |
| 152 | CHCH3-CH2-CH3 | H | 2-OMe, 4-Me | |
| 153 | CHCH3-CH2-CH3 | H | 2-OMe, 5-Cl | |
| 154 | CHCH3-CH2-CH3 | H | 2-OMe, 5-Me | |
| 155 | CH2OMe | H | 2,4-Di-F | 195 |
| 156 | CH2OMe | H | 2-CF3 | |
| 157 | CH2OMe | H | 2-Cl | |
| 158 | CH2OMe | H | 2-OCF3 | 185 |
| 159 | CH2OMe | H | 2-OEt | 165 |
| 160 | CH2OMe | H | 2-OMe | 172 |
| 161 | CH2OMe | H | 2-OMe, 4-Cl | 184 |
| 162 | CH2OMe | H | 2-OMe, 4-Me | |
| 163 | CH2OMe | H | 2-OMe, 5-Cl | 175 |
| 164 | CH2OMe | H | 2-OMe, 5-Me | |

5

10

15

20

25

30

35

40

45

50

55

60

65

| Verb.Nr. | R1 | R3 | R5 | Schmp. [°C] |
|----------|---|----|--------------------|-------------|
| 165 | CH ₂ OMe | H | 3,4-Di-Me | 215 |
| 166 | CH ₂ OMe | H | 3,6-Di-Cl, 2-OMe | |
| 167 | CH ₂ OMe | H | 4-F | 238 |
| 168 | CH ₂ OMe | H | 4-Me | 244 |
| 169 | CH ₂ OMe | H | 4-OMe | 228 |
| 170 | c-Pentyl | H | 2-CF ₃ | |
| 171 | c-Pentyl | H | 2-OCF ₃ | |
| 172 | c-Pentyl | H | 2-OMe | 206 |
| 173 | c-Pentyl | H | 2-OMe, 4-Cl | |
| 174 | c-Pentyl | H | 2-OMe, 4-Me | |
| 175 | c-Pentyl | H | 3,6-Di-Cl, 2-OMe | |
| 176 | c-Hexyl | H | 2-OMe | 290 |
| 177 | n-Octyl | H | 2-OMe | |
| 178 | CH ₂ Cl | H | 2-OMe | 221 |
| 179 | CHCl ₂ | H | 2-OMe | 255 |
| 180 | CHCl ₂ | H | 2-OMe, 4-Cl | |
| 181 | CH ₂ OH | H | 2-OMe | 188 |
| 182 | CF ₃ | H | 2-CF ₃ | |
| 183 | CF ₃ | H | 2-OCF ₃ | |
| 184 | CF ₃ | H | 2-OMe | 232 |
| 185 | CCl ₃ | H | 2-CF ₃ | |
| 186 | CCl ₃ | H | 2-OCF ₃ | |
| 187 | CCl ₃ | H | 2-OMe | |
| 188 | CH ₂ -CH ₂ Cl | H | 2-CF ₃ | |
| 189 | CH ₂ -CH ₂ Cl | H | 2-OMe | 210 |
| 190 | CHCl-CH ₃ | H | 2-OMe | 229 |
| 191 | CCl ₂ -CCl ₃ | H | 2-OMe | |
| 192 | CH(C ₂ H ₅) ₂ | H | 2-CF ₃ | |
| 193 | CH(C ₂ H ₅) ₂ | H | 2-Cl | |
| 194 | CH(C ₂ H ₅) ₂ | H | 2-OMe | 165 |
| 195 | CH(C ₂ H ₅) ₂ | H | 2-OMe, 5-Cl | |
| 196 | (CH ₂) ₆ -CH ₃ | H | 2-OMe | 158 |
| 197 | (CH ₂) ₆ -CH ₃ | H | 2-OMe, 5-Cl | |
| 198 | CHCH ₃ -(CH ₂) ₄ -CH ₃ | H | 2-CF ₃ | |
| 199 | CHCH ₃ -(CH ₂) ₄ -CH ₃ | H | 2-OMe | |
| 200 | CHCH ₃ -(CH ₂) ₄ -CH ₃ | H | 2-OMe, 5-Cl | |
| 201 | CH ₂ -NH-i-Pr | H | 2-OMe | 215 |
| 202 | CH ₂ -CH ₂ -COOMe | H | 2-OMe | 162 |
| 203 | CH ₂ -COOCH ₃ | H | 2-OMe | 173 |
| 204 | CH=CH ₂ | H | 2-OMe | 185 |
| 205 | CH=CH-CH ₃ | H | 2-OMe | |
| 206 | CH=C(CH ₃) ₂ | H | 2-OCF ₃ | |
| 207 | CH=C(CH ₃) ₂ | H | 2-OMe | 193 |
| 208 | CCl=CCl ₂ | H | 2-OMe | |

| Verb.Nr. | R1 | R3 | R5 | Schmp. [°C] |
|----------|---|----|--------------------|-------------|
| 209 | CH ₂ -O-C ₆ H ₅ | H | 2-OMe | 146 |
| 210 | CH ₂ -O-(2,4-Di-Cl-C ₆ H ₃) | H | 2-OMe | 216 |
| 211 | CHCH ₃ -(4-Cl-C ₆ H ₄) | H | 2-OMe | 202 |
| 212 | CH ₂ -(4-F-C ₆ H ₄) | H | 2-OMe | 174 |
| 213 | CH ₂ -(4-Cl-C ₆ H ₄) | H | 2-OMe | 216 |
| 214 | CH ₂ -(2,4-Di-Cl-C ₆ H ₃) | H | 2-OMe | |
| 215 | 2,4-Di-Cl-C ₆ H ₃ | H | 2-OMe | 146 |
| 216 | 3,4-Di-Cl-C ₆ H ₃ | H | 2-OMe | |
| 217 | 2,4-Di-F-C ₆ H ₃ | H | 2-OMe | 221 |
| 218 | 2-F-C ₆ H ₄ | H | 2-OMe | 210 |
| 219 | 4-F-C ₆ H ₄ | H | 2-OMe | 228 |
| 220 | 2-H ₃ CO-C ₆ H ₄ | H | 2-OMe | 179 |
| 221 | 2-Thienyl | H | 2,4-Di-OMe | |
| 222 | 2-Thienyl | H | 2-CF ₃ | |
| 223 | 2-Thienyl | H | 2-Cl | |
| 224 | 2-Thienyl | H | 2-OCF ₃ | |
| 225 | 2-Thienyl | H | 2-OEt | |
| 226 | 2-Thienyl | H | 2-OMe | 225 |
| 227 | 2-Thienyl | H | 2-OMe, 4-Cl | |
| 228 | 2-Thienyl | H | 2-OMe, 4-Me | |
| 229 | 2-Thienyl | H | 2-OMe, 5-Cl | |
| 230 | 2-Thienyl | H | 3,6-Di-Cl, 2-OMe | |
| 231 | 2-Furanyl | H | 2,4-Di-OMe | |
| 232 | 2-Furanyl | H | 2-CF ₃ | |
| 233 | 2-Furanyl | H | 2-Cl | |
| 234 | 2-Furanyl | H | 2-OCF ₃ | |
| 235 | 2-Furanyl | H | 2-OEt | |
| 236 | 2-Furanyl | H | 2-OMe | 195 |
| 237 | 2-Furanyl | H | 2-OMe, 4-Cl | |
| 238 | 2-Furanyl | H | 2-OMe, 4-Me | |
| 239 | 2-Furanyl | H | 2-OMe, 5-Cl | |
| 240 | 2-Furanyl | H | 3,6-Di-Cl, 2-OMe | |
| 241 | 3-Furanyl | H | 2-CF ₃ | |
| 242 | 3-Furanyl | H | 2-Cl | |
| 243 | 3-Furanyl | H | 2-OCF ₃ | |
| 244 | 3-Furanyl | H | 2-OEt | |
| 245 | 3-Furanyl | H | 2-OMe | |
| 246 | 3-Furanyl | H | 2-OMe, 4-Cl | |
| 247 | 3-Furanyl | H | 2-OMe, 4-Me | |
| 248 | 3-Furanyl | H | 2-OMe, 5-Cl | |
| 249 | 3-Furanyl | H | 3,6-Di-Cl, 2-OMe | |
| 250 | 5-CH ₃ -3-Furanyl | H | 2-OMe | |
| 251 | 2-CH ₃ -3-Furanyl | H | 2-OMe | |
| 252 | 2,5-Di-CH ₃ -3-Furanyl | H | 2-OMe | |

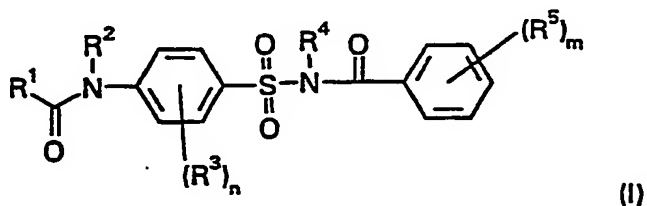
| Verb.Nr. | R1 | R3 | R5 | Schmp. [°C] |
|----------|-------------------|----|--------------|-------------|
| 253 | CH(C6H5)2 | H | 2-OMe | 225 |
| 254 | CH2-OMe | H | 2,4-Di-OMe | |
| 255 | CH2-OMe | H | 2-OMe, 4-SMe | |
| 256 | CHC-C2H5 | H | 2-OMe | |
| 257 | n-C5H11 | H | 2-OMe, 5-Cl | |
| 258 | n-C7H15 | H | 2-OMe, 5-Cl | |
| 259 | CH2-O-(4-Me-C6H4) | H | 2-OMe, 5-Cl | |
| 260 | CH2-O-CH2-C6H5 | H | 2-OMe, 5-Cl | |
| 261 | 3,4-Di-Cl-C6H3 | H | 2-OMe, 5-Cl | |
| 262 | 4-F3CO-C6H4 | H | 2-OMe, 5-Cl | |
| 263 | 3-Cl-C6H4 | H | 2-OMe, 5-Cl | |
| 264 | CH2Cl | H | 2-OMe, 5-Cl | |
| 265 | n-C7H15 | H | 2-OMe, 4-Me | |
| 266 | CH2OMe | H | 2-OMe, 3-Me | |
| 267 | n-Bu | H | 2-OMe, 3-Me | |
| 268 | n-C7H15 | H | 2-OMe, 5-Me | |
| 269 | n-C5H11 | H | 2-OMe, 4-Me | |
| 270 | n-C5H11 | H | 2-OMe, 3-Me | |
| 271 | c-Pr | H | 2-OMe, 3-Me | |
| 272 | CH2-C6H5 | H | 2-OMe, 3-Me | |
| 273 | n-C7H15 | H | 2-OMe, 3-Me | |
| 274 | CH(C2H5)OC6H5 | H | 2-OMe, 5-Cl | |
| 275 | CH(CH3)OC6H5 | H | 2-OMe, 5-Cl | |
| 276 | CH(C2H5)C4H9 | H | 2-OMe, 5-Cl | |
| 277 | 4-F3C-C6H4 | H | 2-OMe, 5-Cl | |
| 278 | 2-F-C6H4 | H | 2-OMe, 5-Cl | |
| 279 | CH2-C6H5 | H | 2-OMe, 4-Me | |
| 280 | CH2-O-(4-Me-C6H4) | H | 2-OMe, 4-Me | |
| 281 | CH2-O-(4-Me-C6H4) | H | 2-OMe, 5-Me | |
| 282 | CH2-O-(4-Me-C6H4) | H | 2-OMe, 3-Me | |
| 283 | 4-F-C6H4 | H | 2-OMe, 5-Cl | |
| 284 | 4-Br-C6H4 | H | 2-OMe, 5-Cl | |
| 285 | C6H5 | H | 2-OMe, 5-Cl | |
| 286 | C17H35 | H | 2-OMe, 5-Cl | |
| 287 | CH(i-Pr)C6H5 | H | 2-OMe, 5-Cl | |
| 288 | C15H31 | H | 2-OMe, 5-Cl | |
| 289 | 2-Cl-C6H4 | H | 2-OMe, 5-Cl | |
| 290 | 3,5-Di-Cl-C6H3 | H | 2-OMe, 5-Cl | |
| 291 | 2-Br-C6H4 | H | 2-OMe, 5-Cl | |
| 292 | 2,6-Di-F-C6H3 | H | 2-OMe, 5-Cl | |
| 293 | 2,4,5-Tri-F-C6H2 | H | 2-OMe, 5-Cl | |
| 294 | 4-Me-C6H4 | H | 2-OMe, 5-Cl | |
| 295 | 2,4-Di-F-C6H3 | H | 2-OMe, 5-Cl | |
| 296 | C15H31 | H | 2-OMe, 5-Me | |

| Verb.Nr. | R1 | R3 | R5 | Schmp. [°C] |
|----------|----------------------|------------|------------------------|-------------|
| 297 | C17H35 | H | 2-OMe, 4-Me | |
| 298 | C17H35 | H | 2-OMe, 5-Me | |
| 299 | C17H35 | H | 2-OMe, 3-Me | |
| 300 | C15H31 | H | 2-OMe, 3-Me | |
| 301 | n-Bu | H | 2,6-Di-OMe | |
| 302 | c-Bu | H | 2,6-Di-OMe | |
| 303 | H | H | 2,6-Di-OMe | |
| 304 | c-Pr | H | 2,6-Di-OMe | |
| 305 | OMe | H | 2-OMe, 3-Me | |
| 306 | OMe | H | 2,6-Di-OMe | |
| 307 | Me | H | 2-OMe, 3-Me | |
| 308 | Me | H | 2,6-Di-OMe | |
| 309 | Et | H | 2,6-Di-OMe | |
| 310 | t-Bu | H | 2,6-Di-OMe | |
| 311 | t-Bu | H | 2-OMe, 3-Me | |
| 312 | c-Bu | H | 4-CCCH2-O-CH2-PO(OEt)2 | |
| 313 | c-Pr | H | 4-CCCH2-O-CH2-PO(OEt)2 | |
| 314 | 2-Me-c-Pr | H | 2-OMe | 220 |
| 315 | c-Bu | 3,5-Di-Cl | 2-OMe | |
| 316 | c-Bu | 2,5-Di-OMe | 2-OMe | |
| 317 | c-Bu | 3-OMe | 2-OMe | 164 |
| 318 | c-Pr | 3,5-Di-Cl | 2-OMe, 4-SMe | |
| 319 | c-Pr | 3,5-Di-Cl | 2-CF3 | |
| 320 | c-Pr | 3,5-Di-Cl | 2-OCF3 | |
| 321 | c-Pr | 3,5-Di-Cl | 2-OMe, 4-Cl | |
| 322 | CH2-OMe | 3,5-Di-Cl | 2-OMe, 4-SMe | |
| 323 | CH2-OMe | 3,5-Di-Cl | 2-CF3 | |
| 324 | CH2-OMe | 3,5-Di-Cl | 2-OCF3 | |
| 325 | CH2-OMe | 3,5-Di-Cl | 2-OMe, 4-Cl | |
| 326 | c-Bu | 3,5-Di-Cl | 4-CCCH2-O-CH2-PO(OEt)2 | |
| 327 | c-Pr | 3,5-Di-Cl | 4-CCCH2-O-CH2-PO(OEt)2 | |
| 328 | CH2-OMe | 3-OMe | 2-OMe, 5-Cl | 129 |
| 329 | CH2-OMe | 2,5-Di-OMe | 2-OMe | 176 |
| 330 | CH2-OMe | 3-OMe | 2-OMe | |
| 331 | c-Pr | 3-OMe | 2-OMe | 218 |
| 332 | CH2OMe | 3-OMe | 2-OMe | 143 |
| 333 | OMe | 3-OMe | 2-OMe | |
| 334 | t-Bu | 3-OMe | 2-OMe | |
| 335 | Me | 3,5-Di-Cl | 2-OMe | |
| 336 | CH ₂ -OMe | 3,5-Di-Cl | 2-OMe | 192 |
| 337 | c-Pr | H | 2,5-Di-OMe | 214 |
| 338 | c-Bu | H | 2,5-Di-OMe | 190 |
| 339 | c-Pr | 2,5-Di-OMe | 2-OMe | 228 |
| 340 | c-Bu | 2,5-Di-OMe | 2-OMe | 192 |

| Verb.Nr. | R1 | R3 | R5 | Schmp. [°C] |
|----------|----------------------|------------|-------------|-------------|
| 341 | 2-Furanyl | 2,5-Di-OMe | 2-OMe | 208 |
| 342 | Me | 3-OMe | 2-OMe | 200 |
| 343 | 2-Furanyl | 3-OMe | 2-OMe | 164 |
| 344 | c-Pr | 2,5-Di-OMe | 2-OMe, 5-Cl | 205 |
| 345 | c-Bu | 2,5-Di-OMe | 2-OMe, 5-Cl | 204 |
| 346 | 2-Furanyl | 2,5-Di-OMe | 2-OMe, 5-Cl | 246 |
| 347 | c-Pr | 3-OMe | 2-OMe, 5-Cl | 193 |
| 348 | c-Bu | 3-OMe | 2-OMe, 5-Cl | 158 |
| 349 | Me | 3-OMe | 2-OMe, 5-Cl | 204 |
| 350 | 2-Furanyl | 3-OMe | 2-OMe, 5-Cl | 182 |
| 351 | c-Pr | H | 2,3-Di-OMe | 215 |
| 352 | c-Bu | H | 2,3-Di-OMe | 199 |
| 353 | 2-Furanyl | H | 2,3-Di-OMe | 238 |
| 354 | CH ₂ -OMe | H | 2,3-Di-OMe | 156 |
| 355 | Me | H | 2,3-Di-OMe | 228 |

Tabelle 2

Verbindungen der Formel (I)



| Verb.Nr. | R1 | R2 | R3 | R4 | R5 | Schmp. [°C] |
|----------|----------------------|----|----|----|-------------|-------------|
| 2-1 | c-Bu | Me | H | H | 2-OMe | |
| 2-2 | c-Pr | Me | H | H | 2-OMe | |
| 2-3 | CH ₂ -OMe | Me | H | H | 2-OMe | |
| 2-4 | Me | Me | H | H | 2-OMe | |
| 2-5 | c-Bu | H | H | Me | 2-OMe | |
| 2-6 | c-Pr | H | H | Me | 2-OMe | |
| 2-7 | CH ₂ -OMe | H | H | Me | 2-OMe | |
| 2-8 | Me | H | H | Me | 2-OMe | |
| 2-9 | c-Bu | H | H | Na | 2-OMe | |
| 2-10 | c-Pr | H | H | Na | 2-OMe | |
| 2-11 | CH ₂ -OMe | H | H | Na | 2-OMe | |
| 2-12 | Me | H | H | Na | 2-OMe | |
| 2-13 | t-Bu | H | H | Na | 2-OMe | 209 |
| 2-14 | c-Bu | H | H | Na | 2-OMe, 5-Cl | |
| 2-15 | c-Pr | H | H | Na | 2-OMe, 5-Cl | 234 |
| 2-16 | CH ₂ -OMe | H | H | Na | 2-OMe, 5-Cl | |
| 2-17 | Me | H | H | Na | 2-OMe, 5-Cl | |
| 2-18 | t-Bu | H | H | Na | 2-OMe, 5-Cl | |

C. Biologische Beispiele

1. Bonitierung der Schadwirkung

Die Schadwirkung an den Pflanzen wird nach einer Skala von 0—100% optisch im Vergleich zu Kontrollpflanzen bewertet: 5

0% = keine erkennbare Wirkung im Vergleich zur unbehandelten Pflanze,
100% = behandelte Pflanze stirbt ab.

2. Herbizidwirkung im Voraufbau 10

Samen bzw. Rhizomstücke von mono- und dikotylen Unkrautpflanzen sowie von Kulturpflanzen werden in Plastiktöpfen von 9 cm Durchmesser in sandiger Lehmerde ausgelegt und mit Erde abgedeckt. Alternativ werden für den Test unter Bedingungen für Paddy-Reis im Reisanbau vorkommende Unkräuter im mit Wasser gesättigten Boden kultiviert, wobei so viel Wasser in die Töpfe gefüllt wird, daß das Wasser bis zu Bodenoberfläche oder einige Millimeter darüber steht. Die in Form von Emulsionskonzentraten formulierten erfindungsgemäßen Herbizid-Safener-Wirkstoffkombinationen sowie in parallelen Versuchen die entsprechend formulierten Einzelwirkstoffe werden dann als Emulsionen mit einer Wasseraufwandmenge von umgerechnet 300 l/ha, in unterschiedlichen Dosierungen auf die Oberfläche der Abdeckerde appliziert oder beim Reis ins Bewässerungs- 20 wasser gegossen.

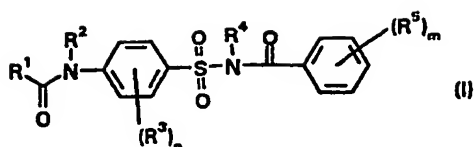
Nach der Behandlung werden die Töpfe im Gewächshaus aufgestellt und unter guten Wachstumsbedingungen für die Unkräuter gehalten. Die optische Bonitur der Pflanzen- bzw. der Auflaufschäden erfolgt nach dem Auflaufen der Versuchspflanzen nach einer Versuchszeit von 2 Wochen im Vergleich zu unbehandelten Kontrollen. Wie die Versuche zeigen, weisen die erfindungsgemäßen herbiziden Mittel, welche z. B. einen Safener der Beispiele 5, 15, 30, 43, 56, 60, 81, 97, 101, 102, 103, 106, 134, 145, 155, 158, 160, 179, 181, 189, 194, 204, 207, 219, 236 und 245 in Kombination mit einem Sulfonylharnstoffherbizid wie 3-(4, 6-Dimethoxypyrimid-2-yl)-1-[3-(N-methylsulfonyl-N-methylamino)pyridin-2-yl-sulfonyl]-harnstoff oder 3-(4-Methoxy-6-methyl-1,3, 5-triazin-2-yl)-1-(2-methoxycarbonyl-5-iodphenylsulfonyl)-harnstoff (Natriumsalz) im Verhältnis von Herbizid : Safener von 1 : 2 oder 1 : 17 enthalten, eine gute herbizide Voraufbauwirksamkeit gegen ein breites Spektrum von 30 Ungräsern und Unkräutern auf, wobei Schäden an Kulturpflanzen wie Mais im Vergleich zur Anwendung der einzelnen Herbizide ohne Safener wesentlich reduziert sind, d. h. um 50% bis zu 100% weniger Herbizidschäden aufweisen.

3. Herbizidwirkung im Nachaufbau 35

Samen bzw. Rhizomstücke von mono- und dikotylen Unkräutern und von Kulturpflanzen werden in Plastiktöpfen in sandigem Lehmboden ausgelegt, mit Erde abgedeckt und im Gewächshaus unter guten Wachstumsbedingungen angezogen. Alternativ werden für den Test unter Bedingungen für Paddy-Reis im Reisanbau vorkommende Unkräuter in Töpfen angezogen, in denen Wasser bis zu 2 cm über der Bodenoberfläche steht, und während der Versuchsphase kultiviert. Drei Wochen nach der Aussaat werden die Versuchspflanzen im Dreiblattstadium behandelt. Die als Emulsionskonzentraten formulierten erfindungsgemäßen Herbizid-Safener-Wirkstoffkombinationen sowie in parallelen Versuchen die entsprechend formulierten Einzelwirkstoffe werden in verschiedenen Dosierungen mit einer Wasseraufwandmenge von umgerechnet 300 l/ha auf die grünen Pflanzenteile gesprüht und nach 2 Wochen Standzeit der Versuchspflanzen im Gewächshaus unter optimalen Wachstumsbedingungen die Wirkung der Präparate optisch im Vergleich zu unbehandelten Kontrollen bonitiert. Bei Reis oder bei Unkräutern, die im Reisanbau vorkommen, werden die Wirkstoffe auch direkt ins Bewässerungswasser gegeben (Applikation in Analogie zur sogenannten Granulatanwendung) oder auf Pflanzen und ins Bewässerungswasser gesprüht. Wie die Versuche zeigen, weisen die erfindungsgemäßen herbiziden Mittel, welche z. B. einen Safener der Beispiele 5, 15, 30, 43, 56, 60, 81, 97, 101, 102, 103, 106, 134, 145, 155, 158, 160, 179, 181, 189, 194, 204, 207, 219, 236 und 245 in Kombination mit einem Sulfonylharnstoffherbizid wie 3-(4,6-Dimethoxypyrimid-2-yl)-1-[3-(N-methylsulfonyl-N-methylamino)pyridin-2-ylsulfonyl]-harnstoff oder 3-(4-Methoxy-6-methyl-1,3,5-triazin-2-yl)-1-(2-methoxycarbonyl-5-iodphenylsulfonyl)-harnstoff (Natriumsalz) im Verhältnis von Herbizid:Safener von 1 : 2 oder 1 : 17 enthalten, auch im Nachaufbau eine gute herbizide Wirksamkeit gegen ein breites Spektrum von Ungräsern und Unkräutern auf, wobei Schäden an Kulturpflanzen wie Mais im Vergleich zur Anwendung der einzelnen Herbizide ohne Safener wesentlich reduziert sind, d. h. um 50% bis zu 100% weniger Herbizidschäden aufweisen. 55

Patentansprüche 60

1. Verwendung von Verbindungen der Formel (I) oder deren Salze als Safener zum Schützen von Kulturpflanzen vor phytotoxischen Nebenwirkungen von Pestiziden, 65



wobei in Formel (I)

R^1 Wasserstoff, einen Kohlenwasserstoffrest, einen Kohlenwasserstoffoxyrest, einen Kohlenwasserstoffthioest oder einen Heterocyclrest, wobei jeder der letztgenannten 4 Reste unsubstituiert oder durch einen oder mehrere gleiche oder verschiedene Reste aus der Gruppe Halogen, Cyano, Nitro, Amino, Hydroxy, Carboxy, Formyl, Carbonamid, Sulfonamid und Reste der Formel $-Z^a-R^a$ substituiert ist,

R^2 Wasserstoff oder (C_1-C_4) -Alkyl oder

R^1 und R^2 zusammen mit der Gruppe der Formel $-CO-N-$ den Rest eines 3- bis 8-gliedrigen gesättigten oder ungesättigten Rings und

R^3 , im Falle daß $n = 1$ ist, oder die R^3 unabhängig voneinander, im Falle daß n größer als 1 ist, jeweils Halogen, Cyano, Nitro, Amino, Hydroxy, Carboxy, Formyl, $CONH_2$, SO_2NH_2 oder einen Rest der Formel $-Z^b-R^b$,

R^4 Wasserstoff oder (C_1-C_4) -Alkyl,

R^5 , im Falle daß $n = 1$ ist, oder die R^5 unabhängig voneinander, im Falle daß n größer als 1 ist, jeweils Halogen, Cyano, Nitro, Amino, Hydroxy, Carboxy, CHO, $CONH_2$, SO_2NH_2 oder einen Rest der Formel $-Z^c-R^c$,

R^a einen Kohlenwasserstoffrest oder einen Heterocyclrest, wobei jeder der beiden letztgenannten Reste unsubstituiert oder durch einen oder mehrere gleiche oder verschiedene Reste aus der Gruppe Halogen, Cyano, Nitro, Amino, Hydroxy, Mono- und Di- $[(C_1-C_4)$ -alkyl]-amino substituiert ist, oder einen Alkylrest, in dem mehrere nicht benachbarte CH_2 -Gruppen jeweils durch ein Sauerstoffatom ersetzt sind,

R^b , R^c unabhängig voneinander einen Kohlenwasserstoffrest oder einen Heterocyclrest, wobei jeder der beiden letztgenannten Reste unsubstituiert oder durch einen oder mehrere gleiche oder verschiedene Reste aus der Gruppe Halogen, Cyano, Nitro, Amino, Hydroxy, Phosphoryl, Halogen- (C_1-C_4) -alkoxy, Mono- und Di- $[(C_1-C_4)$ -alkyl]-amino substituiert ist, oder einen Alkylrest, in dem mehrere nicht benachbarte CH_2 -Gruppen jeweils durch ein Sauerstoffatom ersetzt sind,

Z^a eine divalente Gruppe der Formel $-O-$, $-S-$, $-CO-$, $-CS-$, $-CO-O-$, $-CO-S-$, $-O-CO-$, $-S-CO-$, $-SO-$, $-SO_2-$, $-NR^*-$, $-CO-NR^*-$, $-NR^*-CO-$, $-SO_2-NR^*-$ oder $-NR^*-SO_2-$, wobei die rechts angegebene Bindung der jeweiligen divalenten Gruppe die Bindung zum Rest R^a ist und wobei die R^a in den letztgenannten 5 Resten unabhängig voneinander jeweils H, (C_1-C_4) -Alkyl oder Halo- (C_1-C_4) -alkyl bedeuten,

Z^b , Z^c unabhängig voneinander eine direkte Bindung oder eine divalente Gruppe der Formel $-O-$, $-S-$, $-CO-$, $-CS-$, $-CO-O-$, $-CO-S-$, $-O-CO-$, $-S-CO-$, $-SO-$, $-SO_2-$, $-NR^*-$, $-SO_2-NR^*-$, $-NR^*-SO_2-$, $-CO-NR^*-$ oder $-NR^*-CO-$, wobei die rechts angegebene Bindung der jeweiligen divalenten Gruppe die Bindung zum Rest R^b bzw. R^c ist und wobei die R^a in den letztgenannten 5 Resten unabhängig voneinander jeweils H, (C_1-C_4) -Alkyl oder Halo- (C_1-C_4) -alkyl bedeuten,

n eine ganze Zahl von 0 bis 4 und

m eine ganze Zahl von 0 bis 5

bedeuten.

2. Verwendung nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß in Formel (I)

R^1 Wasserstoff, (C_1-C_{12}) -Alkyl, (C_2-C_6) -Alkenyl, (C_2-C_6) -Alkynyl, (C_3-C_6) -Cycloalkyl, (C_3-C_6) -Cycloalkenyl, (C_1-C_6) -Alkoxy, (C_2-C_6) -Alkenyloxy, (C_2-C_6) -Alkynyloxy, (C_3-C_6) -Cycloalkoxy, (C_3-C_6) -Cycloalkenyloxy, (C_1-C_6) -Alkylthio, (C_2-C_6) -Alkenylthio, (C_2-C_6) -Alkynylthio, (C_3-C_6) -Cycloalkylthio, (C_3-C_6) -Cycloalkenylthio, Aryl oder Heterocycl mit 3 bis 8 Ringatomen und 1 bis 3 Heteroringatomen aus der Gruppe N, O und S, wobei jeder der letztgenannten 17 Reste unsubstituiert oder durch einen oder mehrere gleiche oder verschiedene Reste aus der Gruppe Halogen, Cyano, Nitro, Amino, Hydroxy, Carboxy, Formyl, Carbonamid, Sulfonamid und Reste der Formel $-Z^a-R^a$ substituiert ist,

R^2 Wasserstoff oder (C_1-C_4) -Alkyl oder

R^1 und R^2 zusammen mit der Gruppe der Formel $-CO-N-$ den Rest eines 3- bis 8-gliedrigen gesättigten oder ungesättigten heterocyclischen Rings, der neben dem N-Atom der Gruppe der Formel $-CO-N-$ noch 1 oder 2 Heteroatome aus der Gruppe N, O und S enthalten kann, und

R^3 , im Falle daß $n = 1$ ist, oder die R^3 unabhängig voneinander, im Falle daß n größer als 1 ist, jeweils Halogen, Cyano, Nitro, Amino, Hydroxy, Phosphoryl, Carboxy, CHO, $CONH_2$, SO_2NH_2 oder einen Rest der Formel $-Z^b-R^b$,

R^4 Wasserstoff oder (C_1-C_4) -Alkyl,

R^5 , im Falle daß $n = 1$ ist, oder die R^5 unabhängig voneinander, im Falle daß n größer als 1 ist, jeweils Halogen, Cyano, Nitro, Amino, Hydroxy, Carboxy, Phosphoryl, CHO, $CONH_2$, SO_2NH_2 oder einen Rest der Formel $-Z^c-R^c$,

R^a (C_1-C_6) -Alkyl, (C_3-C_6) -Cycloalkyl, (C_2-C_6) -Alkenyl, (C_3-C_6) -Cycloalkenyl, (C_2-C_6) -Alkynyl, Phenyl oder einen Heterocyclrest mit 3 bis 6 Ringatomen und 1 bis 3 Heteroringatomen aus der Gruppe N, O und S, wobei jeder der 7 letztgenannten Reste unsubstituiert oder durch einen oder mehrere gleiche oder

verschiedene Reste aus der Gruppe Halogen, Cyano, Nitro, Amino, Hydroxy, Mono- und Di-[(C₁-C₄)-alkyl]-amino substituiert ist, oder einen Alkylrest, in dem mehrere nicht benachbarte CH₂-Gruppen jeweils durch ein Sauerstoffatom ersetzt sind,

R^b, R^c unabhängig voneinander (C₁-C₈)-Alkyl, (C₃-C₆)-Cycloalkyl, (C₂-C₈)-Alkenyl, (C₃-C₆)-Cycloalkenyl, (C₂-C₈)-Alkynyl, Phenyl oder einen Heterocyclrest mit 3 bis 6 Ringatomen und 1 bis 3 Heteroringatomen aus der Gruppe N, O und S, wobei jeder der 7 letztgenannten Reste unsubstituiert oder durch einen oder mehrere gleiche oder verschiedene Reste aus der Gruppe Halogen, Cyano, Nitro, Amino, Hydroxy, Phosphoryl, Halogen-(C₁-C₄)-alkoxy, Mono- und Di-[(C₁-C₄)-alkyl]-amino substituiert ist, oder einen Alkylrest, in dem mehrere nicht benachbarte CH₂-Gruppen jeweils durch ein Sauerstoffatom ersetzt sind, Z^a eine divalente Gruppe der Formel -O-, -S-, -CO-, -CS-, -CO-O-, -CO-S-, -O-CO-, -S-CO-, SO-, -SO₂-, -NR*- oder -NR*-CO-, wobei die rechts angegebene Bindung der jeweiligen divalenten Gruppe die Bindung zum Rest R^a ist und wobei die R* in den letztgenannten beiden Resten unabhängig voneinander jeweils H, (C₁-C₄)-Alkyl oder (C₁-C₄)-Haloalkyl bedeuten,

Z^b, Z^c unabhängig voneinander eine direkte Bindung oder eine divalente Gruppe der Formel -O-, -S-, -CO-, -CS-, -CO-O-, -CO-S-, -O-CO-, -S-CO-, -SO-, -SO₂-, -NR*- oder -NR*-CO-, wobei die rechts angegebene Bindung der jeweiligen divalenten Gruppe die Bindung zum Rest R^b bzw. R^c ist und wobei die R* in den letztgenannten 5 Resten unabhängig voneinander jeweils H, (C₁-C₄)-Alkyl oder (C₁-C₄)-Alkyl bedeuten,

3. Verwendung nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß in Formel (I)

R¹ Wasserstoff, (C₁-C₂)-Alkyl, (C₂-C₈)-Alkenyl, (C₂-C₈)-Alkynyl, (C₃-C₆)-Cycloalkyl, (C₃-C₆)-Cycloalkenyl, (C₁-C₆)-Alkoxy, (C₂-C₈)-Alkenyloxy, (C₂-C₈)-Alkynyloxy, (C₃-C₆)-Cycloalkoxy, (C₃-C₆)-Cycloalkenyloxy, (C₁-C₆)-Alkylthio, (C₂-C₈)-Alkenylthio, (C₂-C₈)-Alkynylthio, (C₃-C₆)-Cycloalkylthio, (C₃-C₆)-Cycloalkenylthio, Phenyl oder Heterocycl mit 3 bis 6 Ringatomen und 1 bis 3 Heteroringatomen aus der Gruppe N, O und S, wobei jeder der vorstehenden C-haltigen Reste unsubstituiert oder durch einen oder mehrere gleiche oder verschiedene Substituenten aus der Gruppe Halogen, Nitro, Cyano, Amino, Hydroxy, (C₁-C₆)-Alkoxy, worin eine oder mehrere nicht benachbarte CH₂-Gruppen durch Sauerstoff ersetzt sein können, (C₁-C₆)-Alkylthio, (C₁-C₆)-Alkylsulfanyl, (C₁-C₆)-Alkylsulfonyl, (C₂-C₈)-Alkenyloxy, (C₂-C₈)-Alkenylthio, (C₂-C₈)-Alkynyloxy, (C₂-C₈)-Alkynylthio, (C₃-C₇)-Cycloalkyl, (C₃-C₇)-Cycloalkenyl, (C₃-C₇)-Cycloalkoxy, (C₃-C₇)-Cycloalkenyloxy, Mono- und Di-[(C₁-C₄)-alkyl]-amino, [(C₁-C₆)-Alkoxy]-carbonyl, [(C₂-C₈)-Alkenyloxy]-carbonyl, [(C₂-C₈)-Alkynyloxy]-carbonyl, [(C₁-C₆)-Alkylthio]-carbonyl, [(C₁-C₆)-Alkyl]-carbonyl, [(C₂-C₈)-Alkenyl]-carbonyl, [(C₂-C₈)-Alkynyl]-carbonyl, Phenyl, Phenyl-(C₁-C₆)-alkoxy, Heterocycl mit 3 bis 6 Ringatomen und 1 bis 3 Heteroringatomen aus der Gruppe N, O und S und im Falle cyclischer Reste auch (C₁-C₆)-Alkyl substituiert sind, wobei jeder der 25

letzten genannten Reste unsubstituiert oder durch einen oder mehrere Reste aus der Gruppe Halogen, Nitro, Amino, Cyano und Hydroxy substituiert ist,

R² Wasserstoff oder (C₁-C₄)-Alkyl oder

R¹ und R² zusammen mit der Gruppe der Formel -CO-N- den Rest eines 5- bis 6-gliedrigen gesättigten oder ungesättigten heterocyclischen Rings, der neben dem N-Atom der Gruppe der Formel -CO-N- noch 1 Heteroatom aus der Gruppe N, O und S enthalten kann, und

R³, R⁵ jeweils gleiche oder verschiedene Reste, welche unabhängig voneinander Halogen, Nitro, Amino, Hydroxy, Cyano, Sulfamoyl, (C₁-C₈)-Alkyl, (C₃-C₆)-Cycloalkyl, (C₂-C₈)-Alkenyl, (C₂-C₈)-Alkynyl, (C₁-C₆)-Alkoxy, (C₂-C₈)-Alkenyloxy, (C₂-C₈)-Alkynyloxy, Mono- oder Di-[(C₁-C₄)-alkyl]-aminosulfonyl, (C₁-C₆)-Alkylthio, (C₁-C₆)-Alkylsulfanyl, (C₁-C₆)-Alkylsulfonyl, (C₁-C₆)-Alkoxy-carbonyl, (C₁-C₆)-Alkylthio-carbonyl, (C₁-C₆)-Alkylsulfonyl, wobei jeder der letztgenannten 15 Reste unsubstituiert oder durch einen oder mehrere gleiche oder verschiedene Reste aus der Gruppe Halogen, Halogen-(C₁-C₆)-alkoxy, Phosphoryl, Nitro, Amino, Cyano, Hydroxy, (C₁-C₆)-Alkoxy, worin eine oder mehrere nicht benachbarte CH₂-Gruppen durch Sauerstoff ersetzt sein können, und im Falle cyclischer Reste auch (C₁-C₄)-Alkyl und (C₁-C₄)-Haloalkyl substituiert ist,

4. Verwendung nach einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß in Formel (I)

R¹ Wasserstoff, (C₁-C₈)-Alkyl, (C₂-C₈)-Alkenyl, (C₂-C₈)-Alkynyl, (C₃-C₆)-Cycloalkyl, (C₃-C₆)-Cycloalkenyl, (C₁-C₆)-Alkoxy, (C₂-C₈)-Alkenyloxy, (C₂-C₈)-Alkynyloxy, (C₃-C₆)-Cycloalkoxy, (C₃-C₆)-Cycloalkenyloxy, (C₁-C₆)-Alkylthio, (C₂-C₈)-Alkenylthio, (C₂-C₈)-Alkynylthio, (C₃-C₆)-Cycloalkylthio, (C₃-C₆)-Cycloalkenylthio, Phenyl oder Heterocycl mit 3 bis 6 Ringatomen und 1 bis 3 Heteroringatomen aus der Gruppe N, O und S, wobei jeder der 17 letztgenannten Reste unsubstituiert oder durch einen oder mehrere gleiche oder verschiedene Substituenten aus der Gruppe Halogen, Cyano, (C₁-C₆)-Alkoxy, (C₁-C₆)-Alkylthio, (C₁-C₄)-Alkylsulfanyl, (C₁-C₄)-Alkylsulfonyl, (C₂-C₄)-Alkenyloxy, (C₂-C₄)-Alkenylthio, (C₂-C₄)-Alkynyloxy, (C₂-C₄)-Alkynylthio, (C₃-C₆)-Cycloalkyl, (C₃-C₆)-Cycloalkenyl, (C₃-C₆)-Cycloalkoxy, (C₃-C₆)-Cycloalkenyloxy, Mono- und Di-[(C₁-C₄)-alkyl]-amino, [(C₁-C₆)-Alkoxy]-carbonyl, [(C₁-C₆)-Alkylthio]-carbonyl, [(C₁-C₆)-Alkyl]-carbonyl, Phenyl, Phenyl-(C₁-C₄)-alkoxy, Heterocycl mit 5 bis 6 Ringatomen und 1 bis 3 Heteroringatomen aus der Gruppe N, O und S und im Falle cyclischer Reste auch (C₁-C₄)-Alkyl substituiert ist, wobei jeder der 21 letztgenannten Reste unsubstituiert oder durch einen oder mehrere Reste aus der Gruppe Halogen und Cyano und im Falle cyclischer Reste auch (C₁-C₄)-Alkyl substituiert ist,

R² Wasserstoff oder (C₁-C₄)-Alkyl oder

R¹ und R² zusammen mit der Gruppe der Formel -CO-N- den Rest eines 5- bis 6-gliedrigen gesättigten

oder ungesättigten heterocyclischen Rings, der neben dem N-Atom der Gruppe der Formel $-\text{CO}-\text{N}-$ kein weiteres Heteroringatom enthält, und

R^3, R^5 jeweils gleiche oder verschiedene Reste, welche unabhängig voneinander Halogen, Nitro, Amino, Hydroxy, Cyano, Sulfamoyl, (C_1-C_6) -Alkyl, (C_3-C_6) -Cycloalkyl, (C_2-C_6) -Alkenyl, (C_2-C_6) -Alkynyl, (C_1-C_6) -Alkoxy, (C_2-C_6) -Alkenyloxy, (C_2-C_6) -Alkinyloxy, Mono- und Di- $\{(\text{C}_1-\text{C}_4)$ -Alkyl $\}$ -aminosulfonyl, (C_1-C_6) -Alkylthio, (C_1-C_6) -Alkylsulfinyl, (C_1-C_6) -Alkylsulfonyl, (C_1-C_6) -Alkoxycarbonyl, (C_1-C_6) -Alkylthiocarbonyl, (C_1-C_6) -Alkylcarbonyl, wobei jeder der letztgenannten 15 Reste unsubstituiert oder durch einen oder mehrere gleiche oder verschiedene Reste aus der Gruppe Halogen, Halogen- (C_1-C_4) -alkoxy, Cyano, (C_1-C_6) -Alkoxy und im Falle cyclischer Reste auch (C_1-C_4) -Alkyl und (C_1-C_4) -Haloalkyl substituiert ist, bedeuten.

5. Verwendung nach einem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß in Formel (I)

R^1 Wasserstoff, (C_1-C_6) -Alkyl, (C_3-C_6) -Cycloalkyl, (C_2-C_6) -Alkenyl, (C_5-C_6) -Cycloalkenyl, (C_1-C_6) -Alkoxy, Phenyl oder Heterocycl mit 3 bis 6 Ringatomen und 1 bis 3 Heteroringatomen aus der Gruppe N, O und S, wobei jeder der 7 letztgenannten Reste unsubstituiert oder durch einen oder mehrere gleiche oder verschiedene Reste aus der Gruppe Halogen, (C_1-C_6) -Alkoxy, worin eine oder mehrere CH_2 -Gruppen durch Sauerstoff ersetzt sein können, (C_1-C_6) -Halogenalkoxy, (C_1-C_2) -Alkylsulfinyl, (C_1-C_2) -Alkylsulfonyl, (C_3-C_6) -Cycloalkyl, (C_1-C_4) -Alkoxycarbonyl, (C_1-C_4) -Alkylcarbonyl und Phenyl und im Falle im Falle cyclischer Reste auch (C_1-C_4) -Alkyl und (C_1-C_4) -Haloalkyl substituiert ist,

R^2 Wasserstoff,

R^3 Halogen, Halogen- (C_1-C_4) -alkyl, Halogen- (C_1-C_4) -alkoxy, (C_1-C_4) -Alkyl, (C_1-C_4) -Alkoxy, (C_1-C_4) -Alkylsulfonyl, (C_1-C_4) -Alkoxycarbonyl oder (C_1-C_4) -Alkylcarbonyl,

R^4 Wasserstoff,

R^5 Halogen, (C_1-C_4) -Alkyl, Halogen- (C_1-C_4) -alkyl, Halogen- (C_1-C_4) -alkoxy, (C_3-C_6) -Cycloalkyl, Phenyl, (C_1-C_4) -Alkoxy, Cyano, (C_1-C_4) -Alkylthio, (C_1-C_4) -Alkylsulfinyl, (C_1-C_4) -Alkylsulfonyl, (C_1-C_4) -Alkoxycarbonyl, (C_1-C_4) -Alkylcarbonyl,

n 0, 1 oder 2 und

m 1 oder 2 bedeuten.

6. Verwendung nach einem der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, daß in Formel (I)

R^1 Wasserstoff, (C_1-C_6) -Alkyl, (C_3-C_6) -Cycloalkyl, Furanyl oder Thienyl, wobei jeder der letztgenannten 4 Reste unsubstituiert oder durch einen oder mehrere Substituenten aus der Gruppe Halogen, (C_1-C_4) -Alkoxy, Halogen- (C_1-C_6) -alkoxy und (C_1-C_4) -Alkylthio und im Falle cyclischer Reste auch (C_1-C_4) -Alkyl und (C_1-C_4) -Haloalkyl substituiert ist,

R^2 Wasserstoff,

R^3 Halogen, Halogen- (C_1-C_4) -alkyl, Halogen- (C_1-C_4) -alkoxy, (C_1-C_4) -Alkyl, (C_1-C_4) -Alkoxy, (C_1-C_4) -Alkylsulfonyl, (C_1-C_4) -Alkoxycarbonyl, (C_1-C_4) -Alkylcarbonyl,

R^4 Wasserstoff,

R^5 Halogen, (C_1-C_4) -Alkyl, Halogen- (C_1-C_4) -alkyl, Halogen- (C_1-C_4) -alkoxy, (C_3-C_6) -Cycloalkyl, Phenyl, (C_1-C_4) -Alkoxy, Cyano, (C_1-C_4) -Alkylthio, (C_1-C_4) -Alkylsulfinyl, (C_1-C_4) -Alkylsulfonyl, (C_1-C_4) -Alkoxycarbonyl, (C_1-C_4) -Alkylcarbonyl,

n 0, 1 oder 2 und

m 1 oder 2 bedeuten.

7. Verbindungen der Formel (I) und deren Salze, wie sie in einem der Ansprüche 1 bis 6 definiert sind, ausgenommen Verbindungen der Formel (I), worin

a) $\text{R}^2 = \text{H}$, $\text{R}^3 = \text{H}$, $n = 0$ und

a1) $\text{R}^1 = \text{CH}_3$ und

$m = 0$ oder $(\text{R}^5)_m = 2$, 3- oder 4- CH_3 , 4- C_2H_5 , 4- $n\text{-C}_3\text{H}_7$, 4- $i\text{-C}_3\text{H}_7$, 4- OCH_3 , 4- $i\text{-OC}_3\text{H}_7$, 4- NH_2 , 4- NO_2 , 2,4- $(\text{CH}_3)_2$, 3,4- $(\text{CH}_3)_2$, 2,5- $(\text{CH}_3)_2$, 2,4,5- $(\text{CH}_3)_3$, 2,4,6- $(\text{CH}_3)_3$, 2,3,4,5,6- $(\text{CH}_3)_5$, 3- CH_3 -4- OCH_3 , 3- CH_3 -4- SCH_3 , 2,4- $(\text{OCH}_3)_2$, 2,5- $(\text{OCH}_3)_2$, 3,4,5- $(\text{OCH}_3)_3$, 2- OCH_3 -4- NH_2 , 2- OCH_3 -4- NO_2 oder zwei Reste R^3 zusammen die Gruppe $-\text{OCH}_2\text{O}-$,

a2) $\text{R}^1 = \text{H}$, $n\text{-C}_3\text{H}_7$, $n\text{-C}_6\text{H}_{13}$, Cyclohexyl oder 2-Methylphenyl und $(\text{R}^5)_m = 2\text{-CH}_3$,

a3) $\text{R}^1 = n\text{-C}_5\text{H}_{11}$ und

$m = 0$ oder $(\text{R}^5)_m = 2\text{-CH}_3$, 3- NO_2 , 4- NO_2 , 2,3- $(\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}=\text{CH})$,

a4) $\text{R}^1 = n\text{-C}_9\text{H}_{19}$ und $m = 0$,

a5) $\text{R}^1 = \text{OCH}_3$, $(\text{R}^5)_m = 2\text{-i-OC}_3\text{H}_7$,

a6) $\text{R}^1 = \text{OC}_2\text{H}_5$, $(\text{R}^5)_m = 2\text{-OCH}_3$, 2- COOH , 3,5- $(\text{CH}_3)_2$,

a7) $\text{R}^1 = \text{CH}_2\text{CH}_2\text{COOH}$ und

$m = 0$ oder $(\text{R}^5)_m = 4\text{-i-OC}_3\text{H}_7$,

a8) $\text{R}^1 = \text{CH}=\text{CHCOOH}$ und $(\text{R}^5)_m = 2\text{-CH}_3$ oder 4- $i\text{-OC}_3\text{H}_7$,

a9) $\text{R}^1 = 4\text{-Methoxyphenyl}$ und $(\text{R}^5)_m = 4\text{-OCH}_3$,

a10) $\text{R}^1 = 4\text{-Nitrophenyl}$ und $(\text{R}^5)_m = 4\text{-NO}_2$,

a11) $\text{R}^1 = \text{Benzdioxol-6-yl}$ und $(\text{R}^5)_m = 3,4\text{-}(-\text{OCH}_2\text{O}-)$,

a12) $\text{R}^1 = 3,5\text{-Dimethyl-1-phenyl-pyrazol-4-yl}$ oder 2,3-Dimethyl-1-phenyl-5-oxo-pyrazol-4-yl und $(\text{R}^5)_m = 4\text{-i-OC}_3\text{H}_7$,

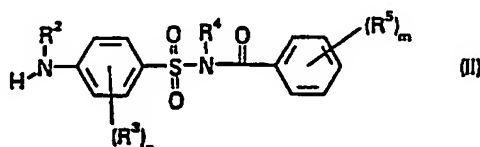
b) $\text{R}^1 = \text{H}$, $\text{R}^2 = \text{H}$, $\text{R}^4 = \text{CH}_3$, $n = m = 0$,

c) $\text{R}^1 = \text{CH}_3$, $\text{R}^2 = \text{H}$, $(\text{R}^3)_n =$ einen annelierten Benzolring in 2,3-Stellung und $m = 0$,

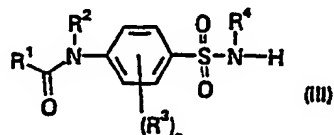
d) $\text{R}^1 = \text{Phenyl}$, $\text{R}^2 = \text{R}^4 = \text{H}$, $(\text{R}^3)_n = 3\text{-Phenylcarbonyloxy}$ und $m = 0$.

8. Verfahren zur Herstellung von Verbindungen der Formel (I) oder deren Salze, wie sie in Anspruch 7

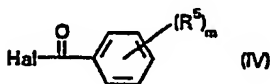
definiert sind, dadurch gekennzeichnet, daß man
1. eine Verbindung der Formel (II),



worin R², R³, R⁴, R⁵, n und in wie in Formel (I) definiert sind, mit einem Acylierungsmittel der Formel R¹—CO—Nuc, worin Nuc eine Abgangsgruppe ist und R¹ wie in Formel (I) definiert ist, umsetzt oder
2. eine Verbindung der Formel (III),



worin R¹, R², R³, R⁴ und n wie in Formel (I) definiert sind, mit einem Benzoylhalogenid der Formel (IV) umsetzt,



worin R⁵ und m die in Formel (I) gegebenen Bedeutungen haben.

9. Herbizide Mittel mit einem wirksamen Gehalt an

A) mindestens einem herbiziden Wirkstoff aus der Gruppe, welche ALS-Hemmstoffe und Fettsäurebiosynthese-inhibitoren enthalten, und

B) mindestens einem Safener der Formel (I) oder dessen Salz, wie sie gemäß einem der Ansprüche 1 bis 7 definiert sind.

10. Verfahren zum Schutz von Kulturpflanzen vor phytotoxischen Nebenwirkungen von Herbiziden, das dadurch gekennzeichnet ist, daß eine wirksame Menge mindestens einer Verbindung der Formel (I) oder dessen Salz, welche gemäß einem der Ansprüche 1 bis 7 definiert sind, als Safener vor, nach oder gleichzeitig mit einem herbiziden Wirkstoff aus der Gruppe, welche ALS-Hemmstoffe und Fettsäurebiosynthese-inhibitoren enthalten, auf die Pflanzen, Pflanzensamen oder die Anbaufläche appliziert wird.

11. Verfahren nach Anspruch 10, dadurch gekennzeichnet, daß das Pestizid ein Herbizid aus der Sulfonylharnstoffreihe ist und die Kulturpflanzen Getreide- oder Maispflanzen sind.

- Leerseite -